

Zur Strukturchemie ternärer Lithium-Erdalkali-Silicide und Germanide

(Erdalkalimetall = Ca, Sr, Ba)

Rudolf Heiner Wiking Müller

1971

Zur Strukturchemie
ternärer Lithium-Erdalkali-Silicide
und -Germanide

(Erdalkalimetall = Ca, Sr, Ba)

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Rudolf Heiner Wiking Müller
aus
Frankfurt am Main

München

1971



1. Berichterstatter: Professor Dr. Armin Weiß
2. Berichterstatter: Dozent Dr. Herbert Schäfer

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Juni 1971

Meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Herrn Professor Dr. Armin Weiß danke ich für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit.

Herrn Privatdozent Dr. Herbert Schäfer bin ich für theoretische und praktische Unterweisung in die Röntgenographie, sowie für zahlreiche Hinweise und Kritik sehr zu Dank verpflichtet.

Herrn Dozent Dr. F. Weigel danke ich für die Überlassung von Röntgengeräten. Herrn Dr. J. Nickl bin ich für die Überlassung von Meßzeit an der Mikrosonde zu Dank verpflichtet.

Der Bayrischen Akademie der Wissenschaften danke ich für die Bereitstellung von Rechenzeit an der Telefunken TR-4-Rechenanlage des Leibniz-Rechenzentrums München.

Der Studienstiftung des Deutschen Volkes gilt mein Dank für das gewährte Promotionsstipendium.

	Seite
A. Einleitung	1
B. Zusammenfassung	5
C. Die untersuchten ternären Phasen	12
I. Die Phase $\text{Ca}_{1,65}\text{Li}_{1,85}\text{Si}_4$	12
II. Die Phasen CaLiSi_2 und CaLiGe_2	21
III. Die Phasen Ca_2LiSi_3 und Ca_2LiGe_3	32
IV. Die Phase $\text{Ca}_{0,9}\text{Li}_{0,13}\text{Ge}_{1,97}$	41
V. Die Phase $\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10}$	47
VI. Die Phase BaLi_2Si	50
D. Diskussion	55
E. Anhang I	70
I. Experimentelle Methoden zur Darstellung und Charakterisierung der ternären Phasen	70
1. Allgemeines zur Darstellung lithiumhaltiger Legierungen	70
2. Allgemeines zur Darstellung der ternären Phasen	71
3. Ausgangssubstanzen	71
4. Praktische Durchführung der Schmelzversuche und Untersuchung der Reaktionsprodukte	72
II. Die ausgeführten Schmelzversuche	74
1. Untersuchungen im System Ca-Li-Si	74
2. Untersuchungen im System Ca-Li-Ge	76
3. Untersuchungen im System Sr-Li-Si	77
4. Untersuchungen im System Ba-Li-Si	78
F. Anhang II	80
I. Röntgenographische und rechnerische Methoden bei der Bestimmung der Kristallstrukturen	80
1. Bestimmung der Raumgruppe	80
2. Bestimmung der Gitterkonstanten	80
3. Bestimmung der Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle und der röntgenographischen Dichte	80
4. Bestimmung der Reflexintensitäten	81

	Seite
5. Absorptionskorrektur	81
6. Strukturbestimmung	81
II. Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden der untersuchten Phasen	85
G. Literaturverzeichnis	115

A. Einleitung

Der Übergang von der Metall- zur Ionenbindung läßt sich an den Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle mit den Elementen der übrigen Hauptgruppen gut verfolgen. Ihre Verbindungen mit den Elementen der 6. und 7. Hauptgruppe sind typische Salze, während ihre Verbindungen mit den Elementen der 5., 4. und 3. Hauptgruppe nach Aussehen und physikalischen Eigenschaften immer mehr metallischen Charakter annehmen. Die Untersuchung solcher Phasen, deren chemische Bindung zwischen der Metall- und Ionenbindung steht, wurde von E. Zintl begonnen. Er fand, daß die alkali- und erdalkali-metallreichsten Phasen der Elemente der 4.- 7. Hauptgruppe meist stöchiometrisch zusammengesetzt sind und in typischen Ionengittern kristallisieren. Die Ausbildung von Ionengittern deutete er als Hinweis auf einen polaren Bindungsanteil. Auch in metall-ärmeren, nicht valenzmäßig zusammengesetzten Phasen ließen sich solche Hinweise finden. Besondere Beachtung fand hier das NaTl, in dem die Thalliumatome ein Diamantgitter ausbilden. Die Thalliumatome haben ein Elektron zu wenig, um ein solches Gitter ausbilden zu können. Nach Zintl kann dieses Defizit durch Übernahme eines Valenzelektrons vom Natriumatom ausgeglichen werden.

Gestützt auf reichhaltiges Material an röntgenographischen Untersuchungen haben Klemm und Busmann (Lit. 1) die Vorstellungen Zintls verallgemeinert. Danach geben, in extremer Formulierung, die unedlen Metalle Elektronen an den edleren Legierungspartner, den sogenannten Anionenbildner, ab. Mit der dadurch erreichten Außenelektronenkonfiguration wird dann ein Anionengitter verwirklicht, das in der Atomanordnung denjenigen Elementen entspricht, die die gleiche Außenelektronenzahl besitzen. In Tab. 1 ist dieses Konzept (im folgenden ZKB-Konzept genannt) an einigen Beispielen erläutert. Die Silizide der Alkali- und Erdalkalimetalle sind in diesem Zusammenhang besonders gut untersucht worden. Die bisher bekannten Vertreter sind in Tab. 2 und 3 zusammengestellt. Sieht man von solchen Verbindungen ab, in denen das Atomverhältnis entweder sehr groß oder sehr klein ist, so lassen sich die meisten dieser Verbindungen nach der ZKB-Konzeption deuten. Bei einigen Phasen treten gebrochene Formalladungen auf, wodurch eine Erweiterung des ZKB-Konzeptes notwendig wurde: Nach H. Schäfer und A. Weiss (Lit. 2) sind die gebrochenen Formalladungen auf die nächstliegenden ganzzahligen Werte aufzuteilen. Dementsprechend werden Anionenteilgitter mit verschiedenen bindigen Atomen ausgebildet.

Die Siliciumverbände im CaSi_2 , SrSi_2 und BaSi_2 (Tab. 3) zeigen aber weiterhin, daß eine bestimmte Bindigkeit der Siliciumatome auf sehr vielfältige Weise realisiert werden kann. Die Gründe hierfür sind noch weitgehend unklar. Nach H. Schäfer und A. Weiss ist die Donorstärke der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle von Bedeutung. Da innerhalb einer Gruppe des PSE sich mit der Donorstärke auch die Atomradien ändern, sind sicherlich auch Größenverhältnisse zu diskutieren. So können im SrSi_2 -Gitter die Strontiumatome zwar in einem weiten Bereich durch die kleineren Calciumatome, aber nur in geringem Maße durch die größeren Bariumatome ersetzt werden. Bei einem Vergleich der Donorstärke von Metallen unterschiedlicher Gruppen des PSE muß außerdem das unterschiedliche Atomverhältnis berücksichtigt werden. Das könnte z.B. für die unterschiedlichen Teilgitter in den Phasen Li_2Si bzw. CaSi mitverantwortlich sein (vgl. Tab. 2 und 3).

Für eine systematische Betrachtung dieser Zusammenhänge reicht das bisher erarbeitete experimentelle Material nicht aus. Die binären Systeme Alkalimetall-Silicium und Erdalkalimetall-Silicium sind aber bereits strukturell recht gut untersucht.

Tab. 1 Einige Beispiele für die Konzeption von Zintl, Klemm und Busmann

Verbindung	Anion nach der Bruttoformel	Entsprechend Element der	Struktur des Anions	Zahl der Bindungen im Anion
NaTl	Tl^-	4. Gr.	Diamant	4
CaC_2	C^-	5. Gr.	Hantel wie N_2	3
NaGe	Ge^-	5. Gr.	} Tetraeder ~ P_4	3
NaPb	Pb^-	5. Gr.		3
CaGe_2	Ge^-	5. Gr.	gewellte Schicht ~ As	3
CaSn	Sn^{--}	6. Gr.	gewellte Ketten	2
LiAs	As^-	6. Gr.	Schraubenkette ~ Se	2
Na_2O_2	O^-	7. Gr.	} Hantel wie im Cl_2	1
CaO_2	O^-	7. Gr.		1
Mg_2Sn	Sn^{4-}	8. Gr.	isoliert	0
Na_3As	As^{3-}	8. Gr.	isoliert	0
K_2O	O^{2-}	8. Gr.	isoliert	0

Tab. 2 Die strukturell geklärten Silicide der Alkalimetalle

Verbindung	Anion nach der Bruttoformel	Struktur des Anions	Zahl der Bindungen im Anion
Li_2Si (3)	Si^{2-}	Hantel wie O_2	2
$\text{Li}_{10}\text{Si}_3$ (16)	Si^{3-} und Si^{4-}	isoliert (+)	0
Li_7Si_2 (2)	Si^{3-} und Si^{4-}	Hantel und isoliert	1 u. 0
$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ (17)	Si^{4-} (und Si^{5-})	isoliert (+)	0
NaSi (18)	Si^-	Tetraeder $\sim \text{P}_4$	3
$\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (19)	Si und Si^-	Raumnetzverband (+)	4
KSi (20)	Si^-	Tetraeder $\sim \text{P}_4$	3
K_9Si_{46} (21)	Si und Si^-	Raumnetzverband (+)	4
RbSi (20)	Si^-	Tetraeder $\sim \text{P}_4$	3
CsSi (20)	Si^-	Tetraeder $\sim \text{P}_4$	3

(+) nicht mit dem Konzept von Zintl, Klemm und Busmann vereinbar

Tab. 3 Die strukturell geklärten Silicide der Erdalkalimetalle

Verbindung	Anion nach der Bruttoformel	Struktur des Anions	Zahl der Bindungen im Anion
Mg_2Si (22)	Si^{4-}	isoliert	0
CaSi_2 (23)	Si^-	gewellte Schicht $\sim \text{As}$	3
CaSi (24)	Si^{2-}	gewellte Kette	2
Ca_5Si_3 (25)	Si^{3-} u. Si^{4-}	Hantel und isoliert	1 u. 0
Ca_2Si (5)	Si^{4-}	isoliert	0
SrSi_2 (26)	Si^-	Raumnetzverband	3
Sr_4Si_7 (27)	Si^- u. Si^{2-}	Raumnetz (+)	3
SrSi (28)	Si^{2-}	gewellte Kette	2
Sr_5Si_3 (29)	Si^{3-} u. Si^{4-}	Hantel und isoliert	1 u. 0
BaSi_2 (30)	Si^-	Tetraeder $\sim \text{P}_4$	3
Ba_3Si_4 (31)	Si^- u. Si^{2-}	deformierter Tetraeder	3 u. 2
BaSi (32)	Si^{2-}	gewellte Kette	2
Ba_5Si_3 (33)	Si^{3-} u. Si^{4-}	Hantel und isoliert	1 u. 0

(+) nicht mit dem Konzept von Zintl, Klemm und Busmann vereinbar

In dieser Arbeit sollte daher versucht werden, an Hand ternärer Alkali-Erdalkali-Silicide weitere Informationen zu erarbeiten, zumal damit auch die Donorstärke besser abgestuft werden kann. Es wurden diejenigen Metalle ausgewählt, die schon in ihren binären Systemen mit Silicium eine größere Zahl von Verbindungen ausbilden. Diese sind das Lithium und die Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium. Entsprechend der Problemstellung wurden die siliciumreichen Bereiche der Dreistoffsysteme untersucht, d.h. es waren diejenigen Phasen erwünscht, in denen man auf Grund ihrer Stöchiometrie kondensierte Siliciumteilgitter erwarten konnte. Mit Hilfe röntgenographischer Kristallstrukturbestimmungen sollten deren Bauprinzipien ermittelt werden.

Die Aufklärung unbekannter Kristallstrukturen kann wesentlich erleichtert werden, wenn es gelingt, isotype Phasen zu fassen, die sich nur in einer Atomsorte von der zu untersuchenden unterscheiden. Da die Silicide und Germanide oft isotyp kristallisieren, sollten die Untersuchungen auch auf ternäre Germanide ausgedehnt werden.

In dieser Arbeit stand der strukturelle Aspekt im Vordergrund. Es wurden keine Versuche zur thermodynamischen Stabilität der gefundenen Phasen unternommen. Es bleibt daher offen, ob die dargestellten Verbindungen Hochtemperaturphasen darstellen oder ob sie durch geringe Anteile von Fremdatomen stabilisiert sind. Analoges gilt für viele andere Phasen der Tab. 2 und 3.

B. Zusammenfassung

I. In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, wie in Zintl-Phasen das Anionenteilgitter durch die Donorstärke des unedleren Legierungspartners, durch die Radienverhältnisse und durch das Atomverhältnis beeinflußt wird. Dazu wurde eine Reihe neuer Lithium-Erdalkali-Silicide und -Germanide (Erdalkalimetall = Ca, Sr, Ba) dargestellt. Folgende Phasen wurden neu dargestellt, analytisch charakterisiert und ihre Kristallstrukturen aufgeklärt:

1) Die Phase $\text{Ca}_{1,65}\text{Li}_{1,85}\text{Si}_4$

Die Phase $\text{Ca}_{1,65}\text{Li}_{1,85}\text{Si}_4$ entstand nahezu rein beim 12min. Erhitzen von CaSi_2 und Li_2Si im Molverhältnis 2:1 auf 1000°C im Eisentiegel. Die metallisch grauen, leistenförmigen Einkristalle dieser Phase sind gegen Wasser stabil, werden von starken Säuren jedoch zersetzt. Die kristallographischen Daten sind:

Kristallsystem:	orthorhombisch	
Raumgruppe:	Pnmm-D_{2h}^{12}	
Achsen:	$a = 13,58 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $b = 10,30 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $c = 4,37 \pm 0,02 \text{ \AA}$	
Dichte exp:	2.11 - 2.16	
röntg. (g/cm^3):	2.10	
Zahl der Formel-einheiten:	4	
Punktlagen:	2 Ca in 2a; 4 Ca in 4g 3,4 Li und 0,6 Ca in 4 g 4 Li in 4g 4 Si in 4g 4 Si in 4g 4 Si in 4g 4 Si in 4g	
	mit $x = 0,107$, $y = 0,360$; mit $x = 0,827$, $y = 0,275$; mit $x = 0,233$, $y = 0,045$; mit $x = 0,638$, $y = 0,357$; mit $x = 0,333$, $y = 0,418$; mit $x = 0,474$, $y = 0,286$; mit $x = 0,429$, $y = 0,067$;	
R-Wert:	0.102	

Das Siliciumteilgitter besteht aus nahezu regulären Si-Sechsecken, die durch 2 Si-Atome in 1.4-Stellung miteinander zu eindimensionalen Verbänden verknüpft sind. Von den 4 Si-Atomen der Formeleinheit sind bezüglich ihrer gleichnamigen Nachbarn 3 zweibindig und eines dreibindig.

2) Die Phasen CaLiSi_2 und CaLiGe_2

Die Phase CaLiSi_2 entstand nahezu rein beim 20min. Erhitzen von techn. CaSi_2 und Li im Molverhältnis 1:1 auf 1000°C im Eisentiegel. Die metallisch grauen nadelförmigen Einkristalle dieser Phase sind gegen Wasser stabil und werden erst von Säuren gelöst.

Eine isotype Phase CaLiGe_2 bildete sich im Gemenge mit Ca_2LiGe_3 und $\text{Ca}_{0,9}\text{Li}_{0,13}\text{Ge}_{1,97}$ beim 15min. Erhitzen von CaGe_2 und Li im Molverhältnis 1:1 auf 1000°C im Eisentiegel. Sie kristallisiert in grauen Nadeln, die an der Luft rasch zu einem orange-braunen Pulver zerfallen. Die kristallographischen Daten beider Phasen sind:

	CaLiSi_2	CaLiGe_2
Kristallsystem:	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe:	Pnma-D_{2h}^{16}	Pnma-D_{2h}^{16}
Achsen ($\text{\AA}$):	$a = 7.98 \pm 0.02$ $b = 3.80 \pm 0.01$ $c = 10.69 \pm 0.02$	$a = 8.07 \pm 0.02$ $b = 3.93 \pm 0.01$ $c = 10.77 \pm 0.02$
Dichte exp.:	2.09	-
" röntg. (g/cm^3):	2.11	3.74
Zahl der Formeleinheiten:	4	4
Punktlagen:	$\text{Ca: 4 Ca in } 4c$ mit $x = 0.135$, $z = 0.136$	
	$\text{Si/Ge}_I: 4 \text{ Si(Ge) in } 4c$ mit $x = 0.230$, $z = 0.431$	
	$\text{Si/Ge}_{II}: 4 \text{ Si(Ge) in } 4c$ mit $x = 0.664$, $z = 0.674$	
	$\text{Li: 4 Li in } 4c$ mit $x = 0.998$, $z = 0.613$	
R-Wert:	0.078	0.131

In der Phase CaLiSi_2 (entsprechendes gilt für CaLiGe_2) liegen all-trans gewinkelte, ebene Si-Si-Ketten vor. Bezüglich ihrer gleichnamigen Nachbarn sind die Si-Atome demnach zweibindig.

3) Die Phasen Ca_2LiSi_3 und Ca_2LiGe_3

Die Phase Ca_2LiSi_3 entstand im Gemenge mit Lithiumsiliciden beim einstündigen Erhitzen von CaSi_2 und Li im Molverhältnis 1:1 im Eisentiegel. Die metallisch grauen, plättchenförmigen Einkristalle dieser Phase sind an trockener Luft beständig, werden aber von Wasser langsam zersetzt.

Eine isotype Phase Ca_2LiGe_3 entstand im Gemenge mit CaLiGe_2 und $\text{Ca}_{0.9}\text{Li}_{0.13}\text{Ge}_{1.97}$ beim 15min. Erhitzen von CaGe_2 und Li im Molverhältnis 1:1 im Eisentiegel. Sie bildet ebenfalls plättchenförmige Einkristalle aus, die aber an der Luft rasch zu einem orange-braunen Pulver zerfallen. Die kristallographischen Daten beider Phasen sind:

	Ca_2LiSi_3	Ca_2LiGe_3
Kristallsystem:	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe:	Pnnm-D_{2h}^{12}	Pnnm-D_{2h}^{12}
Achsen ($\text{\AA}$):	$a = 11.24 \pm 0.02$ $b = 10.50 \pm 0.02$ $c = 4.39 \pm 0.01$	$a = 11.38 \pm 0.02$ $b = 10.73 \pm 0.02$ $c = 4.43 \pm 0.01$
Dichte exp.:	2.18	-
" röntg. (g/cm^3):	2.20	3.74
Zahl der Formel-einheiten:	4	4
Punktlagen:	Ca_I : 4 Ca in 4g mit $x = 0.924$, $y = 0.322$ Ca_II : 4 Ca in 4g mit $x = 0.151$, $y = 0.051$ $\text{Si}(\text{Ge})_\text{I}$: 4 Si(Ge) in 4g mit $x = 0.600$, $y = 0.035$ $\text{Si}(\text{Ge})_\text{II}$: 4 Si(Ge) in 4g mit $x = 0.366$, $y = 0.742$ $\text{Si}(\text{Ge})_\text{III}$: 4 Si(Ge) in 4g $x = 0.460$, $y = 0.392$ Li: 4 Li in 4g $x = 0.219$, $y = 0.364$	 $x = 0.926$, $y = 0.321$ $x = 0.147$, $y = 0.053$ $x = 0.605$, $y = 0.028$ $x = 0.358$, $y = 0.743$ $x = 0.455$, $y = 0.388$ $x = 0.219$, $y = 0.357$
R-Wert:	0.092	0.120

In der Phase Ca_2LiSi_3 (analoges gilt für Ca_2LiGe_3) liegen gewinkelte, ebene Si-Si-Ketten vor, in denen cis- und trans-Gruppierungen abwechseln. Die Siliciumatome sind demnach bezüglich ihrer gleichnamigen Nachbarn zweibindig.

4) Die Phasen $\text{Ca}_{0.9}\text{Li}_{0.13}\text{Ge}_{1.97}$

Die Phase $\text{Ca}_{0.9}\text{Li}_{0.13}\text{Ge}_{1.97}$ wurde durch 15min. Erhitzen von CaGe_2 und Li im Molverhältnis 7 : 1 auf 1050°C im Tantaltiegel dargestellt. Sie bildet silbrig glänzende, hexagonale Plättchen aus, die erst beim längeren Stehen an der Luft ihren Glanz verlieren. Die kristallographischen Daten sind:

Kristallsystem:	hexagonal
Raumgruppe:	$P6_3mc-C_{6v}^4$
Achsen ($\text{\AA}$):	$a = 3.98 \pm 0.01$
	$c = 10.19 \pm 0.02, c/a = 2.56$
Dichte exp.:	4.20
" röntg. (g/cm^3):	4.25
Zahl der Formeleinheiten:	2
Punktlagen:	1.8 Ca und 0.2 Li in 2b mit $z = 0$
	2 Ge(Li) auf 2b mit $z = 0.688$
	2 Ge(Li) auf 2a mit $z = 0.292$
R-Wert:	0.103

In der Phase $\text{Ca}_{0.9}\text{Li}_{0.13}\text{Ge}_{1.97}$ liegen zweidimensional unendliche, gewellte Ge-Sechsecknetze vor, in denen die Ge-Atome in geringem Umfang durch Li-Atome ersetzt sind. Sie stellt eine Stapelvariante des CaGe_2 dar.

5) Die Phase $\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10}$

Die Phase $\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10}$ entstand in Form von plättchenförmigen, metallisch grauen Einkristallen in einer Matrix verschiedener Lithiumsilicide beim 15min. Erhitzen von SrSi und Li_2Si im Molverhältnis 1 : 1 auf 1000°C im Eisentiegel. Die Kristalle sind an trockener Luft beständig, werden aber von Wasser langsam zersetzt. Die kristallographischen Daten sind:

Kristallsystem:	hexagonal
mögliche Raumgruppen:	$P6_{22}-D_6^1$, $P6/mmm-D_{6h}^1$, $P6m2-D_{3h}^1$
Achsen (Å):	$a = 4,27 \pm 0,01$, $c = 4,54 \pm 0,01$ $c/a = 1,06$
Dichte exp.:	3,04
" röntg. (g/cm^3):	3,05
Zahl der Formeleinheiten:	1/7
Punktlagen:	1 Sr in 0, 0, 0 2 (Li,Si) in $1/3$, $2/3$, $1/2$ $2/3$, $1/3$, $1/2$ oder 1 Sr in 0, 0, 0 1 Si in $1/3$, $2/3$, $1/2$ 1 (Li,Si) in $2/3$, $1/3$, $1/2$
R-Wert:	(hk0)-Serie 0,092 (hk1)-Serie 0,125

In der Phase $Sr_7Li_4Si_{10}$ (AlB₂-Typ) liegen zweidimensional unendliche, ebene Sechsecknetze vor, die in statistischer Verteilung aus Lithium- und Siliciumatomen gebildet werden.

6) Die Phase BaLi₂Si

Die Phase BaLi₂Si wurde durch 24stündiges Erhitzen von BaSi und Li₂Si auf 800°C im Eisentiegel dargestellt. Sie bildet metallisch graue Nadeln aus, die beim längeren Stehen an der Luft langsam zu weißen Zersetzungsprodukten zerfallen. Die kristallographischen Daten sind:

Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	$Pmmn-D_{2h}^{13}$
Achsen (Å):	$a = 4,74 \pm 0,01$ $b = 6,75 \pm 0,01$ $c = 6,25 \pm 0,01$
Dichte exp.:	2,95 g/cm^3
" röntg. (g/cm^3):	2,97 g/cm^3
Zahl der Formeleinheiten:	2
Punktlagen:	2 Ba in 2a mit $z = 0,098$ 2 Si in 2b mit $z = 0,302$ 4 Li in 4e mit $y = 0,250$, $z = 0,598$
R-Wert:	(0kl)-Serie 0,176, (1kl)-Serie 0,164 und (2kl)-Serie 0,165

In der Phase BaLi₂Si liegen isolierte Siliciumatome vor.

II. Die Mehrzahl der hier erstmals beschriebenen Phasen zwingt dazu, das Konzept von Zintl, Klemm und Busmann (Lit. 1) (hier ZKB-Konzept genannt) entweder bezüglich des Zusammenhangs zwischen der negativen Formalladung der Anionenbildner und der Bindigkeit dieser Atome gegenüber gleichnamiger Nachbarn zu erweitern oder vom Stofflichen her einzuschränken.

1. In der Phase $\text{Ca}_{1,65}\text{Li}_{1,85}\text{Si}_4$ sind von den 4 Siliciumatomen der Formeleinheit 3 zweibindig und eines dreibindig. Nach dem ZKB-Konzept sollten umgekehrt eines zweibindig und drei dreibindig sein.
2. In der Phase CaLiSi_2 (analoges gilt für CaLiGe_2) liegen zweibindige Siliciumatome vor. Nach dem ZKB-Konzept wären zwei- und dreibindige Siliciumatome im Verhältnis 1:1 zu erwarten.
3. In der Phase Ca_2LiSi_3 (analoges gilt für Ca_2LiGe_3) sind ebenfalls alle Siliciumatome zweibindig. Das ZKB-Konzept fordert hier zwei- und dreibindige Siliciumatome im Verhältnis 2:1.
4. In der Phase $\text{Ca}_{0,9}\text{Li}_{0,13}\text{Ge}_{1,97}$ liegen dreibindige Germaniumatome vor. Dies ist nur angenähert mit dem ZKB-Konzept in Einklang.
5. In der Phase $\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10}$ liegen zweidimensional unendliche, ebene Sechsecknetze vor, die in statistischer Verteilung aus Lithium- und Siliciumatomen gebildet werden. Diese Phase kann nur dann mit dem ZKB-Konzept gedeutet werden, wenn man hinsichtlich der Lage der Lithiumatome zueinander bestimmte, statistisch verteilte Anordnungen fordert.
6. In der Phase BaLi_2Si liegen im Einklang mit der ZKB-Konzeption isolierte Siliciumatome vor.

Das ZKB-Konzept muß demnach entweder dahingehend erweitert werden, daß für eine bestimmte Bindigkeit des Anionenbildners ein Bereich der Formalladung zuzulassen ist; oder es ist so einzuschränken, daß es auf lithiumhaltige Phasen der Element(IV)-Atome nicht mehr angewendet werden kann.

Für eine Erweiterung des ZKB-Konzepts spricht, daß die Si-Si-(Ge-Ge)-Bindungsabstände in den Kettenverbänden der Phasen $\text{CaSi}(\text{Ge})$, $\text{Ca}_2\text{LiSi}_3(\text{Ge}_3)$ und $\text{CaLiSi}_2(\text{Ge}_2)$ mit fallender Formalladung abnehmen. Dies ist auf Grund der verringerten elektrostatischen Abstoßung zu erwarten. Ebenso sind die Volumeninkremente der betreffenden Siliciumionen gut mit früheren Inkrementberechnungen (8) in Einklang.

Für eine Einschränkung des ZKB-Konzepts sprechen die experimentellen Hinweise auf kovalente Li-Si-Wechselwirkungen. Das Li-Si-Sechsecknetz der Phase $\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10}$ ist angenähert isoelektronisch mit den kovalenten B-Sechsecknetzen in vielen Boriden. Die Li-Si-Atomabstände sind dabei sehr kurz. Im $\text{Ca}_{0.9}\text{Li}_{0.13}\text{Ge}_{1.97}$ sind statistisch Lithiumatome in das kovalente Ge-Teilgitter eingebaut. Kurze Li-Si-Abstände finden sich auch im BaLi_2Si . Auch bei den übrigen ternären Phasen kann auf Grund bestimmter bevorzugter Anordnung der Li-Atome bezüglich der Siliciumteilgitter auf gerichtete Li-Si-Wechselwirkungen geschlossen werden.

C. Die untersuchten ternären Phasen

I. Die Phase $\text{Ca}_{1,65}\text{Li}_{1,85}\text{Si}_4$

1. Darstellung und Charakterisierung

Die Phase $\text{Ca}_{1,65}\text{Li}_{1,85}\text{Si}_4$ entstand nahezu rein beim 12min. Erhitzen von technischem CaSi_2 und Li_2Si im Molverhältnis 2:1 auf 1000°C im Eisentiegel. Der gebildete metallisch graue Regulus enthielt eine Vielzahl von leistenförmigen Einkristallen, die gegen Wasser stabil sind, von starken Säuren jedoch zersetzt werden.

Die Analyse solcher ausgelesener Einkristalle ergab die Werte: Calcium 34,5 Gew.%, Lithium 6,7 Gew.% und Silicium 58,8 Gew.%. Daraus errechnete sich ein Atomverhältnis $\text{Ca}:\text{Li}:\text{Si} = 1,65:1,85:4$. Untersuchungen von Einkristallschliffen mit einer Mikrosonde ergaben, daß die Calcium- und Siliciumimpulsraten um ungefähr 4% schwankten. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Phase in ihrer Zusammensetzung eine gewisse Breite hat.

Zur kristallographischen Charakterisierung wurden Weißenbergaufnahmen der $(hk0)$ -, $(hk1)$ - und $(hk2)$ -Serie mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung herangezogen. Die Reflexe zeigen eine auffällige Verbreiterung in ϑ -Richtung, die mit steigendem ϑ zunimmt. Von dieser Verbreiterung sind vor allem die Reflexe mit hohem h-Index betroffen. Die intensitätsmäßige Strukturierung der verbreiterten Reflexe ändert sich dabei von Kristall zu Kristall. Eine Deutung dieses Sachverhalts ist unten bei der Strukturbeschreibung gegeben.

Nach den Symmetrien des reziproken Gitters kristallisiert die Phase orthorhombisch mit den Achsen:

$$a = 13,58 \pm 0,04 \text{ \AA}, \quad b = 10,30 \pm 0,02 \text{ \AA} \text{ und } c = 4,37 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

(Die hohen Fehlergrenzen ergeben sich aus obigen Ausführungen).

Die Interferenzbedingungen sind: Reflexe $(h0l)$ nur vorhanden für $h+l = 2n$ und Reflexe $(0kl)$ nur vorhanden für $k+l = 2n$. Damit stehen als mögliche Raumgruppen $\text{Pnn}2-\text{C}_{2v}^{10}$ und $\text{Pnnm}-\text{D}_{2h}^{12}$ zur Auswahl. Die Intensitäten der $(hk0)$ -, $(hk2)$ - und $(hk4)$ -Serien einerseits und der $(hk1)$ -, $(hk3)$ - und $(hk5)$ -Serien ($\text{Mo-K}\alpha$) andererseits zeigen einen völlig analogen Gang. Dies legt nahe, daß von den stärker streuenden Atomen Calcium und Silicium Punktlagen mit speziellen z-Parametern von 0 bzw. 0,5 besetzt werden, die nur in der Raumgruppe $\text{Pnnm}-\text{D}_{2h}^{12}$ zur Verfügung stehen.

Die Dichtebestimmung an Einkristallen nach der Schwebemethode in Dibrommethan/Toluol ergab schwankende Werte in den Grenzen von $2,11\text{--}2,16 \text{ g/cm}^3$. Damit errechnen

sich annähernd 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle (röntgenographische Dichte 2.10 g/cm^3). Es waren demnach 6,6 Calciumatome, 7,4 Lithiumatome und 16 Siliciumatome in der Elementarzelle zu lokalisieren.

2. Strukturbestimmung

Die Reflexintensitäten der (hk0)-, (hk1)- und (hk2)-Serien ($\text{Cu-K}\alpha$) wurden zunächst auf integrierenden Weißenbergaufnahmen mit einem Graukeil abgeschätzt, später mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer nachgemessen ($\text{Mo-K}\alpha$).

Zur Ableitung des Strukturmodells wurde versucht, eine von Woolfson (Lit. 4) für zentrosymmetrische Kristalle vorgeschlagene Methode zu verwenden. Hierbei werden mit den sieben stärksten $F_{\text{hk}0}$ -Werten 16 Fourierprojektionen mit verschiedenen Vorzeichenkombinationen gerechnet. Die Vorzeichenkombinationen sind dabei so gewählt, daß bei einer dieser Fourierprojektionen höchstens ein Vorzeichen falsch sein kann. Diese Methode sollte sich in dem vorliegenden Fall besonders gut eignen, da die Projektionsachse (c-Achse) sehr kurz ist und der (hk0)-Äquator nur wenige sehr starke Reflexe enthält. Ein mit diesem Verfahren gewonnenes Modell ließ sich aber nur bis zu einem R-Wert von 33% verfeinern. Daraufhin wurde mit denselben $F_{\text{hk}0}$ -Werten die doppelte Zahl von Fourierprojektionen gerechnet, so daß eine der nunmehr 32 Fouriersynthesen alle $F_{\text{hk}0}$ mit dem richtigen Vorzeichen enthalten mußte. Die Fourierprojektionen mit den ausgeprägtesten Maxima wurden ausgelesen und auf ihre Übereinstimmung mit einer Pattersonprojektion (Abb. 1) überprüft. Eine dieser Fourierprojektionen erlaubte es, aus den Peakhöhen und nach räumlichen Gesichtspunkten 6 Calciumatome und 16 Siliciumatome näherungsweise festzulegen. Eine Fourierverfeinerung mit allen hk0-Reflexen lieferte außerdem acht weitere Maxima - vier sehr schwache, denen vier Lithiumatome zuzuordnen waren und vier ausgeprägtere, die statistisch mit 3,4 Lithium- und 0,6 Calciumatomen zu besetzen waren. Neben der Peakhöhe spricht auch der um diese Lagen zur Verfügung stehende Raum für eine solche Besetzung. Die Struktur wurde durch weitere Fourier- und Differenzfouriersynthesen, schließlich mit trial-and-error-Zyklen verfeinert. Eine Projektion der Elektronendichte auf die a,b-Ebene ist in der Abb. 2 dargestellt. Der Zuverlässigkeitsindex liegt über alle Reflexe bei 0,102. Der Temperaturkoeffizient beträgt $1,7 \text{ \AA}^2$. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt.

Die kristallographischen Daten der Phase $\text{Ca}_{1,65}\text{Li}_{1,85}\text{Si}_4$ sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Eine Fourierprojektion und eine Projektion der Elementarzelle sind in den Abb. 2 und 3 dargestellt.

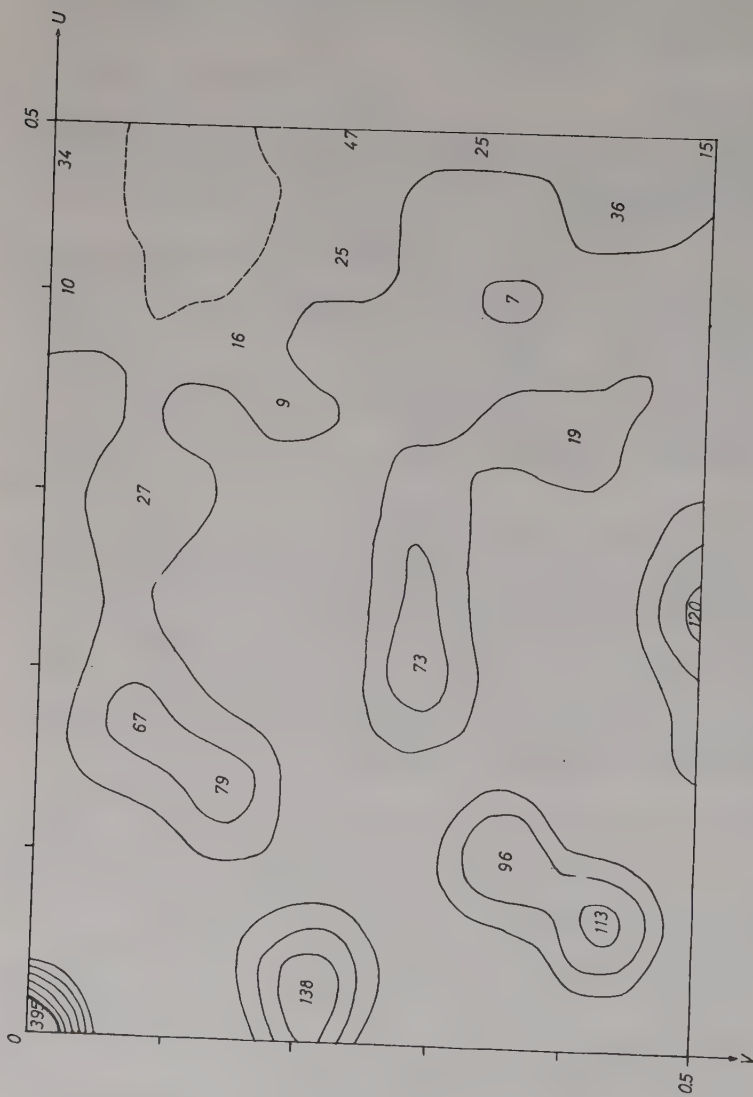


Abb. 1 Pattersonprojektion von $\text{Ca}_{1.65}\text{Li}_{1.85}\text{Si}_4$ auf die u,v -Ebene

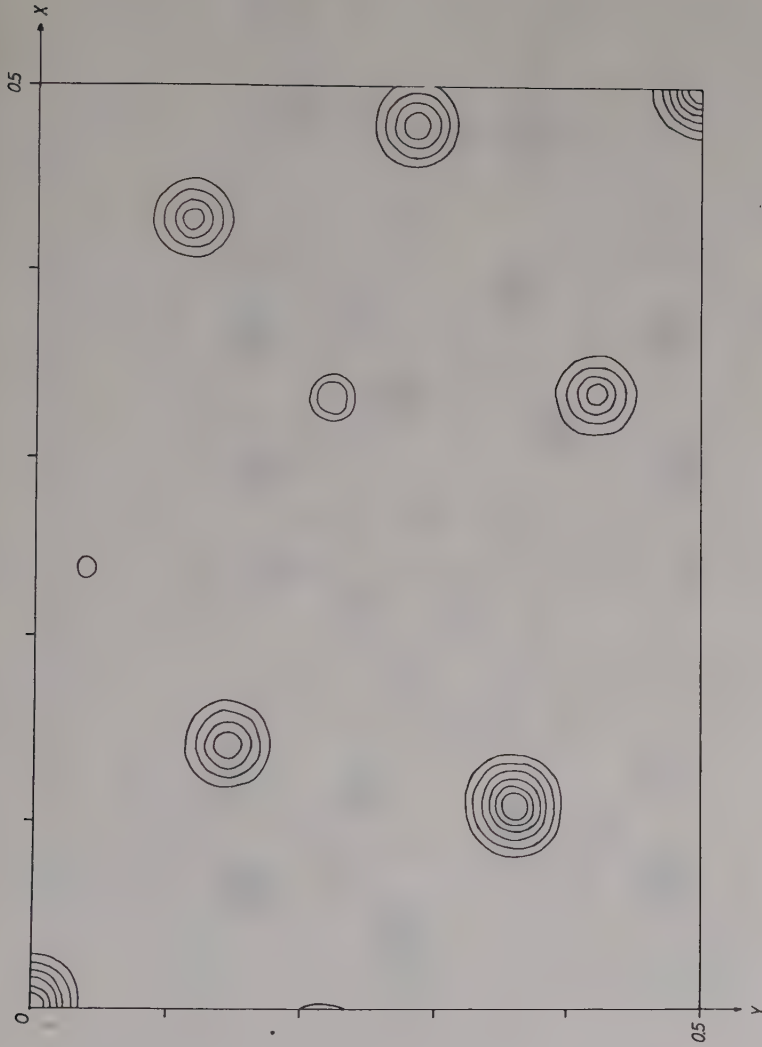


Abb. 2 Fourierprojektion von $\text{Ca}_{1.65}\text{Li}_{1.85}\text{Si}_4$ auf die a,b -Ebene

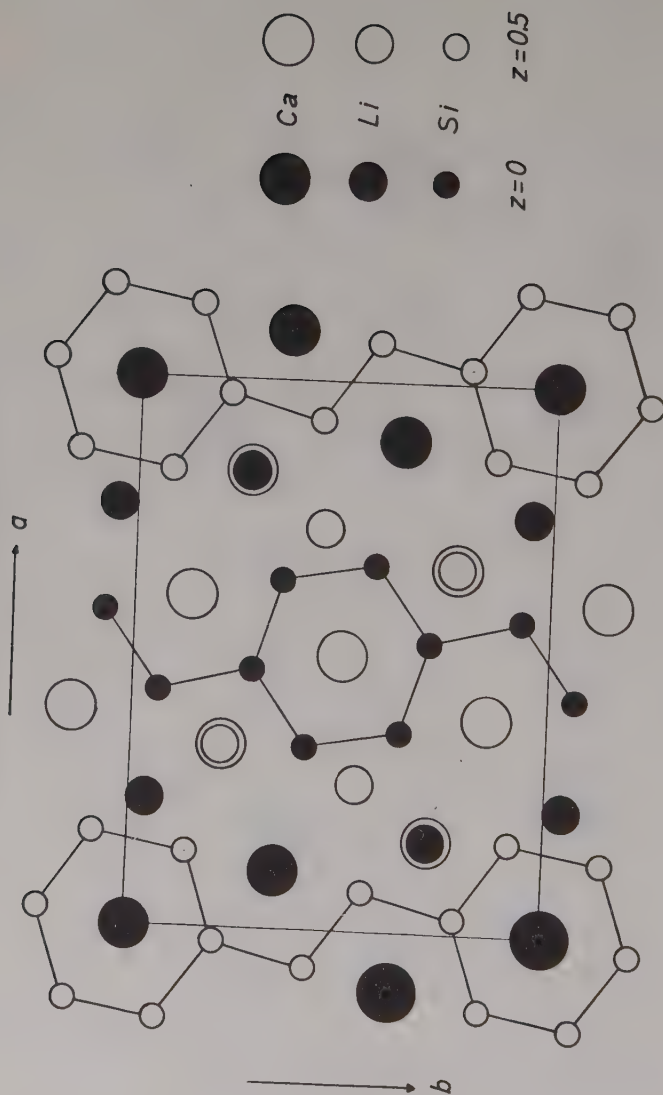


Abb. 3 Projektion der Elementarzelle von $\text{Ca}_{1.65}\text{Li}_{1.85}\text{Si}_4$ auf die a,b-Ebene

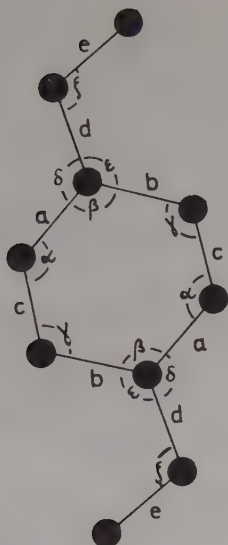


Abb. 4 Ausschnitt aus dem Siliciumteilgitter

$a = 2.35 \text{ \AA}$, $b = 2.34 \text{ \AA}$,
 $c = 2.35 \text{ \AA}$, $d = 2.34 \text{ \AA}$,
 $e = 2.37 \text{ \AA}$
 $\alpha = 115.7^\circ$, $\beta = 126.3^\circ$,
 $\gamma = 117.9^\circ$, $\delta = 110.3^\circ$,
 $\epsilon = 110.4^\circ$

Tab. 4 Kristallographische Daten der Phase $\text{Ca}_{1.65}\text{Li}_{1.85}\text{Si}_4$

Kristallsystem:	orthorhombisch	
Raumgruppe:	$\text{Pnnm}-D_{2h}^{12}$	
Achsen:	$a = 13.58 \pm 0.04 \text{ \AA}$, $b = 10.30 \pm 0.02 \text{ \AA}$ $c = 4.37 \pm 0.02 \text{ \AA}$	
Dichte exp.:	2.11 - 2.16	
" röntg. (g/cm^3)	2.10	
Zahl der Formel- einheiten:	4	
Punktlagen:	2 Ca_I in $2a$; 4 Ca_{II} in $4g$ 3.4 Li und 0.6 Ca in $4g$ 4 Li in $4g$ 4 Si_I in $4g$ 4 Si_{II} in $4g$ 4 Si_{III} in $4g$ 4 Si_{IV} in $4g$	mit $x = 0.107$, $y = 0.360$; mit $x = 0.831$, $y = 0.275$; mit $x = 0.237$, $y = 0.039$; mit $x = 0.429$, $y = 0.067$; mit $x = 0.474$, $y = 0.286$; mit $x = 0.333$, $y = 0.418$; mit $x = 0.638$, $y = 0.357$.

3. Strukturbeschreibung

In der Phase $\text{Ca}_{1,65}\text{Li}_{1,85}\text{Si}_4$ bilden die Siliciumatome einen völlig neuartigen Teilerverbund aus. Er besteht aus ebenen Siliciumsechsecken, die durch 2 Siliciumatome in 1,4-Stellung miteinander verknüpft sind. Atomabstände und Bindungswinkel sind in Abb. 4 zusammengestellt. Von den 4 Siliciumatomen der Formeleinheit sind bezüglich ihrer gleichnamigen Nachbarn 3 zweibindig und eines dreibindig. Dies steht im Widerspruch zum Konzept von Zintl, Klemm und Busmann. Danach sollten von den 4 Siliciumatomen eines zweibindig und 3 dreibindig sein.

Bezüglich aller Atomsorten besitzen die Siliciumatome aller vier Lagen die Koordinationszahl 9. Der Koordinationspolyeder stellt jeweils ein dreiseitiges Prisma dar, über dessen Seitenflächen in Höhe des zentralen Siliciumatoms drei weitere Atome liegen. Die Atomabstände in diesen Polyedern sind in Tab. 5 angegeben.

Tab. 5 Die Atomabstände in den Koordinationspolyedern um die Siliciumatome ($\text{\AA}$). In der Spalte G sind die nächsten Nachbarn in den Prismengrundflächen, unter S die Nachbarn über den Prismenseitenflächen angegeben. Zur Kennzeichnung der einzelnen Lagen siehe Tab. 4 (vgl. auch Abb. 2)

Si-Lage	G		S	
Si_I^-	2 x Ca/Li	3.02	Si_I	2.37
	2 x Ca_II	3.10	Si_II	2.34
	2 x Ca_II	3.34	Li	2.63
Si_II^-	2 x Ca/Li	2.97	Si_I	2.34
	2 x Ca_II	3.21	Si_IV	2.34
	2 x Ca_I	3.11	Si_III	2.35
Si_III^-	2 x Li	2.69	Ca_II	3.12
	2 x Ca/Li	2.96	Si_II	2.35
	2 x Ca_I	3.27	Si_IV	2.35
Si_IV^-	2 x Li	2.78	Ca/Li	2.81
	2 x Ca_I	3.22	Si_III	2.35
	2 x Ca_II	3.14	Si_II	2.34

Die Koordinationspolyeder um die Calcium- bzw. Lithiumatome sind in senkrechter Projektion in den Abb. 5-8 mit Angabe der Atomabstände dargestellt.

Abb. 5-8 Die Koordinationspolyeder um die Calcium- und Lithiumatome in senkrechter Projektion mit Angabe der Atomabstände (Å)
Zur Kennzeichnung der Atome siehe Abb. 3.

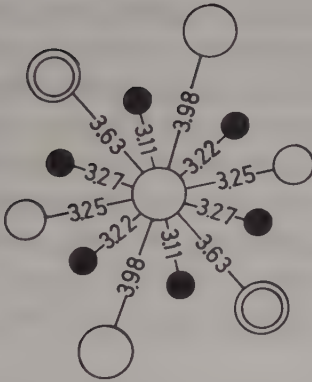


Abb. 5 Koordinationspolyeder um die Calciumatome der Lage 2a

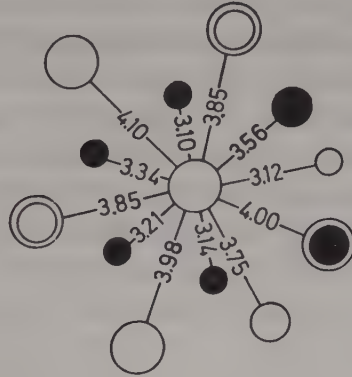


Abb. 6 Koordinationspolyeder um die Calciumatome der Lage 4g

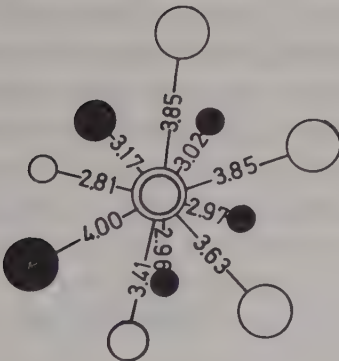


Abb. 7 Koordinationspolyeder um die Ca/Li-Atome

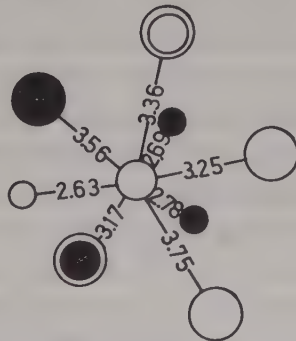


Abb. 8 Koordinationspolyeder um die Lithiumatome

Die Calciumatome der Lage 2a sitzen im Mittelpunkt eines nahezu regulären hexagonalen Prismas aus Si-Atomen (Abb. 5). Über jeweils gegenüberliegenden Seitenflächen sitzen in der Ebene des Zentralatoms jeweils zwei Calcium-, zwei Lithium- und zwei Ca,Li-Atome ($K_Z = 18$). Um die Calciumatome der Lage 4g wird ein verzerrtes sechseckiges Prisma ausgebildet, dessen Basisflächen jeweils von 4 Siliciumatomen, einem Lithium- und einem Ca/Li-Atom ausgebildet wird (Abb. 6). Über den Seitenflächen befinden sich hier 2 Calcium-, 2 Ca/Li-Atome, ein Lithium- und ein Siliciumatom ($K_Z = 18$). Der Koordinationspolyeder um die Ca/Li-Lage läßt sich als fünfseitiges Prisma beschreiben, dessen Basisflächen aus einem Calcium-, einem Lithiumatom und drei Siliciumatomen gebildet werden (Abb. 7). Über den Seitenflächen befinden sich 3 Calciumatome, ein Lithium- und ein Siliciumatom ($K_Z = 15$). Die Lithiumatome befinden sich in einem Prisma mit viereckiger Grundfläche, gebildet aus einem Calcium-, einem Ca/Li-Atom und zwei Siliciumatomen (Abb. 8). Über den Seitenflächen sitzen zwei Calciumatome, ein Ca/Li- und ein Siliciumatom ($K_Z = 12$).

Die beobachtete Phasenbreite wird offensichtlich durch eine unterschiedliche Besetzung der Ca/Li-Lage mit Calcium- bzw. Lithiumatomen hervorgerufen. Der Platz für die Calciumatome auf dieser Lage ist sehr knapp. So beträgt der kürzeste Ca/Li-Si-Atomabstand nur $2.81 \text{ \AA}$ gegenüber den bisher gemessenen kürzesten Ca-Si-Abständen von $2.98 \text{ \AA}$ im Ca_2Si (Lit. 5).

Die beobachtete Verbreiterung der Reflexe könnte daher so gedeutet werden, daß Kristallbereiche mit hoher Ca-Besetzung eine etwas größere Elementarzelle besitzen. Demnach wäre ein verbreiteter Reflex aufzufassen als Summe der Reflexbeiträge von Kristallbereichen mit etwas unterschiedlichen Elementarkanten und damit verschiedenen δ -Werten. Da insbesondere die Reflexe mit hohem h-Index sehr stark verbreitert sind, erfolgt die Aufweitung offenbar so, daß die Si-Si-Verbände, die in Richtung der b-Achse verlaufen, beim Einbau von Calciumatomen in Richtung der a-Achse etwas auseinanderrücken, während die b- und c-Achsen nur wenig verändert werden. Damit stimmt überein, daß die hier wesentlichen Ca/Li-Si-Atomabstände in der a,b-Ebene nahezu in Richtung der a-Achse verlaufen.

II. Die Phasen CaLiSi_2 und CaLiGe_2

1. Darstellung und Charakterisierung

Die Phase CaLiSi_2 entstand nahezu rein beim 20min. Erhitzen von technischem CaSi_2 und Li im Molverhältnis 1 : 1 auf 1000°C im Eisentiegel. Sie kristallisiert in Form von langen Nadeln, die einen grauen, metallischen Glanz aufweisen. Die Kristalle sind gegen Wasser stabil und werden erst von Säuren gelöst. Die Analyse ausgelesener Einkristalle ergab die Werte Ca 38,2 Gew. %, Li 6,9 Gew. % und Silicium 54,9 Gew. % (theor. Werte: Ca 38,9 Gew. %, Li 6,7 Gew. % und Si 54,4 Gew. %). Die Dichtebestimmung nach der Schwebemethode in Bromoform/Toluol ergab den Wert $2,09 \text{ g/cm}^3$.

Nach Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen der (h0l)-, (h1l)- und (h2l)-Serie ($\text{Cu-K}\alpha$) kristallisiert die Phase orthorhombisch mit den Achsen

$$a = 7,98 \pm 0,02 \text{ \AA}, \quad b = 3,80 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad c = 10,69 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

Mit den Interferenzbedingungen Reflexe (0kl) nur vorhanden für $k+l = 2n$ und Reflexe (hk0) nur vorhanden für $h = 2n$ stehen die Raumgruppen Pnma-D_{2h}^{16} und $\text{Pna2}_1\text{-C}_{2v}^9$ zur Wahl. Mit der experimentellen Dichte errechnen sich 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle (röntgenographische Dichte $2,11 \text{ g/cm}^3$).

Die Phase CaLiGe_2 entstand im Gemenge mit Ca_2LiGe_3 und $\text{Ca}_{0,9}\text{Li}_{0,13}\text{Ge}_{1,97}$ beim 15min. Erhitzen von CaGe_2 und Lithium im Molverhältnis 1 : 1 auf 1000°C im Eisentiegel. Sie kristallisiert wie CaLiSi_2 in langen Nadeln von grauem, metallischem Glanz, zerfällt aber an feuchter Luft rasch zu einem orangebraunen Pulver. Nach Weissenbergaufnahmen der (h0l)-, (h1l)- und (h2l)-Serien ($\text{Cu-K}\alpha$) ergeben sich mit Pnma-D_{2h}^{16} und $\text{Pna2}_1\text{-C}_{2v}^9$ dieselben möglichen Raumgruppen wie bei der Phase CaLiSi_2 . Die Achsen sind mit $a = 8,07 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 3,93 \pm 0,01 \text{ \AA}$ und $c = 10,77 \pm 0,02 \text{ \AA}$ den Elementarkanten der Phase CaLiSi_2 nahezu gleich. Ebenso weist der allgemeine Intensitätsverlauf dieser Phasen große Ähnlichkeiten auf. Demnach sind CaLiSi_2 und CaLiGe_2 isotyp.

2. Strukturbestimmung

Bei beiden Phasen zeigen die Reflexe der (h0l)- und (h2l)-Serien einen völlig analogen Gang der Intensitäten. Daher können sich die y-Parameter der stärker streuenden Atome Calcium und Silicium bzw. Germanium (die Lithiumatome werden wegen ihrer geringen Streufähigkeit in der folgenden Diskussion zunächst übergangen) nur um 0,5 bzw. 0 voneinander unterscheiden. Diese Forderung ist besonders leicht in der Raumgruppe

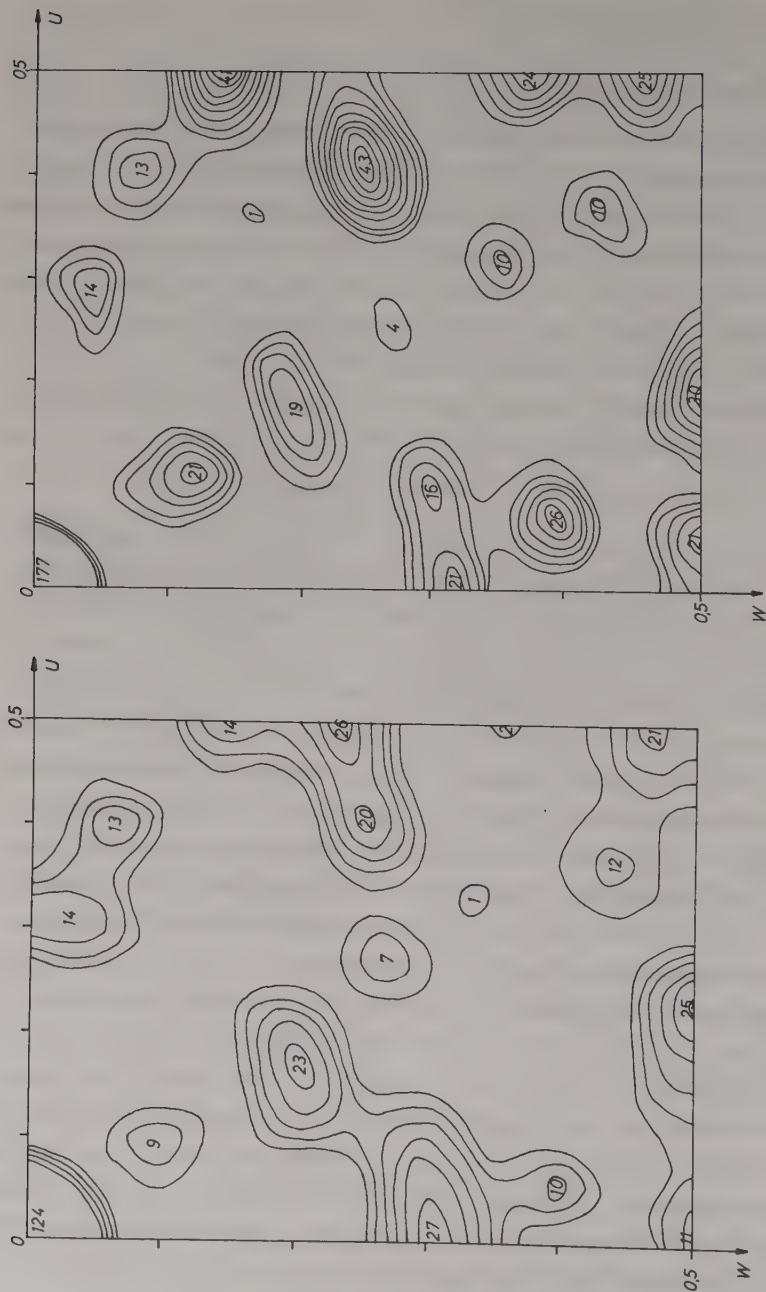


Abb. 9 und 10 Patternprojektionen von CaLiSi_2 und CaLiGe_2 auf die u,w -Ebene

Pnma-D_{2h}^{16} mit den Punktlagen 4a, 4b und 4c zu verwirklichen. Die Punktlagen 4a und 4b besitzen y-Parameter von 0 und 0,5, die Punktlage 4c solche von 0,25 und 0,75. Eine gleichzeitige Besetzung der Punktlagen 4a und 4b mit 4c ist daher auszuschließen. Die Punktlagen 4a und 4b sind speziell und liefern insgesamt nur Platz für 8 der 12 stärker streuenden Atome. Sie reichen somit allein zur Strukturbeschreibung nicht aus. Daraus folgt, daß die Calcium- und Silicium- bzw. Germaniumatome alle auf der Punktlage 4c liegen müssen, die wegen ihrer freien x- und z-Parameter mehrfach besetzt werden kann.

Zur Bestimmung der freien x- und z-Parameter wurden die Pattersonprojektionen von CaLiSi_2 und CaLiGe_2 auf die u,w-Ebene herangezogen (Abb. 9 und 10). Die vierzählige Punktlage 4c verlangt außer dem Nullpunktsmaximum Pattersonmaxima für folgende Kombinationen (u,w): $(2x', 2z')$, $(1/2, 1/2-2z')$, $(1/2-2x', 1/2)$. Die beiden letzten Vektoren treten jeweils doppelt auf, besitzen also gegenüber dem ersten ein doppeltes Gewicht. Für jede Lösung x' bzw. z' erhält man auf Grund der Symmetrien der vorliegenden Pattersonprojektionen zunächst vier mögliche Werte der x- bzw. z-Parameter (Tab. 6).

Tab. 6 Berechnung der möglichen x- und z-Parameter

$$\begin{aligned} x &= x', 1/2-x', 1/2+x', 1-x'; \\ z &= z', 1/2-z', 1/2+z', 1-z'; \end{aligned}$$

Für eine Lage können die beiden Parameter aus den vier möglichen Werten beliebig gewählt werden. Dadurch wird der Ursprung der Elementarzelle festgelegt. Die tatsächlichen x- und z-Parameter der anderen Lagen erhält man dann durch Berücksichtigung der Vektoren zwischen Atomen verschiedener Lagen (sogenannte Interkombinationsvektoren). Für die Interkombinationsvektoren zweier Lagen mit den Parametern x_1, z_1 bzw. x_2, z_2 errechnen sich folgende Maxima: (x_1-x_2, z_1-z_2) , $(-x_1-x_2, -z_1-z_2)$, $(1/2-x_1-x_2, 1/2+z_1-z_2)$, $(1/2+x_1-x_2, 1/2-z_1-z_2)$.

Die Höhe eines Pattersonmaximums, daß von zwei Atomen A und B hervorgerufen wird, ist in erster Näherung proportional dem Produkt der Zahl der Elektronen der Atome A und B. Die Siliciumatome besitzen 14, die Ca-Atome 20 und die Ge-Atome 32 Elektronen. In der Pattersonprojektion von CaLiGe_2 sind daher für die Ge-Ge-Vektoren hohe Maxima zu erwarten. Die Si-Si-Maxima in der Pattersonprojektion von CaLiSi_2 müssen an derselben Stelle liegen, sollten aber hier wesentlich schwächer ausgeprägt sein.

Umgekehrt sollten die Ca-Ca-Vektoren in der Pattersonprojektion von CaLiSi_2 hohe Maxima ausbilden, während sie beim CaLiGe_2 vergleichsweise weniger stark in Erscheinung treten sollten. Dabei ist vorausgesetzt, daß sich die einzelnen Vektoren nicht überlagern. Da die Zahl der Atome in der Elementarzelle klein ist und die Projektionsachse sehr kurz ist, sollte dies hier zutreffend sein.

Durch einen solchen Vergleich der Peakhöhen wurden die drei obengenannten Pattersonmaxima für jede Ca- und Si- bzw. Ge-Lage identifiziert. Es wurden folgende (u,w)-Werte erhalten:

aa. Erste Si bzw. Ge-Lage

$$(u,w) = (\quad 2x' = 0.46 \quad 2z' = 0.14)$$

$$(u,w) = (\quad 1/2 \quad 1/2 - 2z' = 0.36)$$

$$(u,w) = (1/2 - 2x' = 0.04 \quad 1/2 \quad)$$

Diese drei Maxima sind bei CaLiGe_2 wesentlich stärker ausgeprägt als bei CaLiSi_2

bb. Zweite Si- bzw. Ge-Lage

$$(u,w) = (\quad 2x' = 0.32 \quad 2z' = 0.35)$$

$$(u,w) = (\quad 1/2 \quad 1/2 - 2z' = 0.15)$$

$$(u,w) = (1/2 - 2x' = 0.18 \quad 1/2 \quad)$$

Auch diese drei Maxima sind bei CaLiGe_2 wesentlich stärker ausgeprägt als bei CaLiSi_2 .

cc. Calciumlage

$$(u,w) = (\quad 2x' = 0.27 \quad 2z' = 0.27)$$

$$(u,w) = (\quad 1/2 \quad 1/2 - 2z' = 0.23)$$

$$(u,w) = (1/2 - 2x' = 0.23 \quad 1/2 \quad)$$

Diese drei Maxima sind beim CaLiGe_2 vergleichsweise wesentlich schwächer ausgeprägt als beim CaLiSi_2 .

Mit Hilfe der Tab. 6 errechnen sich für die erste Si/Ge-Lage die folgenden möglichen x und z-Parameter:

$$x = 0.23, 0.27, 0.73, 0.77;$$

$$z = 0.07, 0.43, 0.57, 0.93.$$

Für diese erste Lage wurden als x- und z-Parameter die Werte 0,23 bzw. 0,43 vorgegeben.

Für die zweite Si/Ge-Lage erhält man über die Tab. 6 als mögliche x- und z-Parameter:

$$x = 0,16, 0,34, 0,66, 0,84;$$

$$z = 0,175, 0,325, 0,675, 0,825.$$

Durch Berücksichtigung der Interkombinationsvektoren der beiden Si/Ge-Lagen wurden die tatsächlichen Parameter zu $x = 0,66$ und $z = 0,675$ bestimmt. Die Interkombinationsvektoren für den gezeichneten Quadranten sind:

$$(u,w) = (0,43, 0,245), (0,11, 0,105), (0,39, 0,255), (0,07, 0,395)$$

Sie treten in der Pattersonprojektion von CaLiGe_2 erwartungsgemäß stärker auf als bei CaLiSi_2 .

Für die Ca-Lage errechnen sich über Tab. 6 die möglichen x- und z-Parameter zu

$$x = 0,135, 0,365, 0,635, 0,865;$$

$$z = 0,135, 0,365, 0,635, 0,865.$$

Entsprechende Überlegungen wie bei der zweiten Si/Ge-Lage führten zu den tatsächlichen Parametern $x = 0,135$ und $z = 0,135$. Die Interkombinationsvektoren mit der ersten Si/Ge-Lage lauten für den gezeichneten Quadranten:

$$(u,w) = (0,095, 0,295), (0,365, 0,435);$$

$$(0,135, 0,205), (0,405, 0,065).$$

Die Interkombinationsvektoren mit der zweiten Si/Ge-Lage errechnen sich zu:

$$(u,w) = (0,475, 0,46), (0,205, 0,19);$$

$$(0,295, 0,04), (0,025, 0,31).$$

Das gewonnene Strukturmodell wurde mit Hilfe von Fourierprojektionen auf die a,c-Ebene verfeinert. Danach wurden die Lithiumatome aus räumlichen Gesichtspunkten und in Einklang mit Differenzfouriersynthesen hinzugenommen. Die endgültige Verfeinerung wurde mit Hilfe von trial-and-error-Zyklen durchgeführt. Beim CaLiSi_2 betrug der R-Wert über die Reflexe der (h0l)-, (h1l)- und (h2l)-Serie 0,078 (vermessen am automatischen Einkristalldiffraktometer mit Mo-K α Strahlung bis $\vartheta = 40^\circ$).

Der Temperaturkoeffizient betrug $0,8 \text{ \AA}^2$. Beim CaLiGe_2 ergab sich für die h0l-Reflexe (Cu-K α) ein R-Wert von 0,131. Der Temperaturfaktor wurde hier nicht berücksichtigt. Eine Absorptionskorrektur wurde in beiden Fällen nicht durchgeführt.

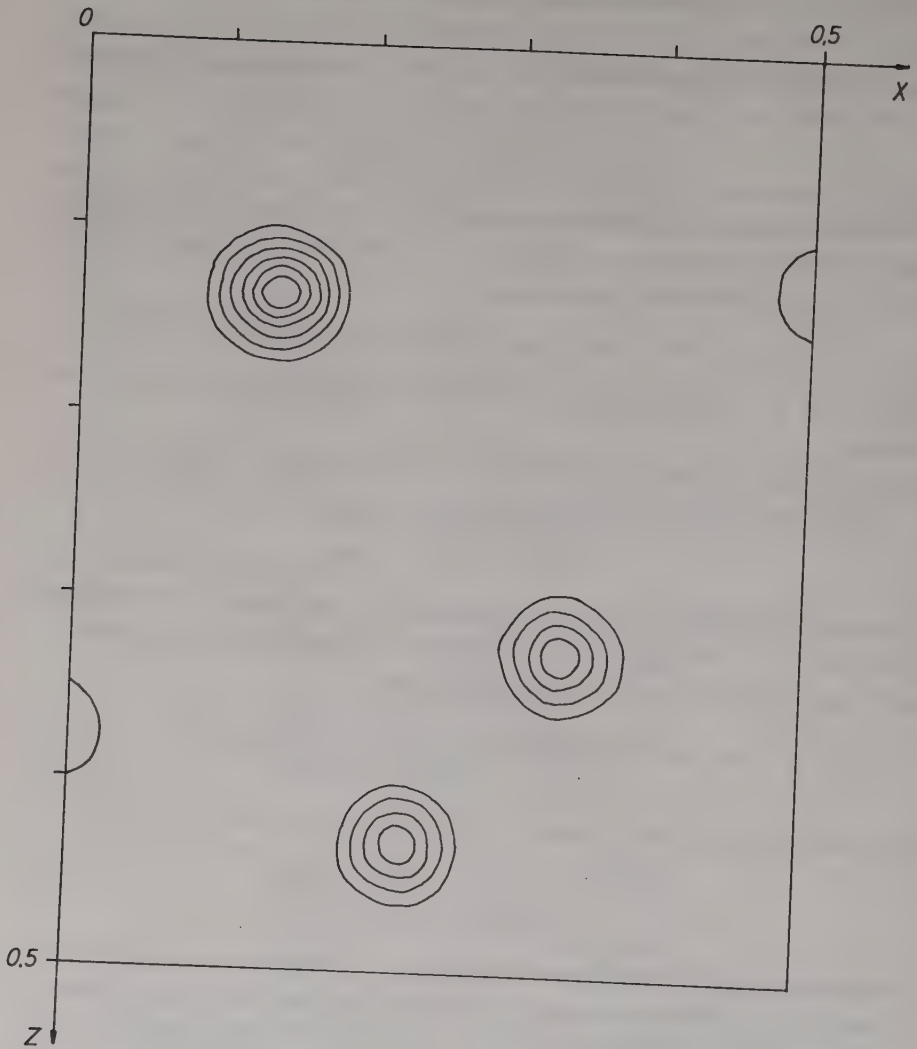


Abb. 11 Fourierprojektion von CaLiSi_2 auf die a,c -Ebene

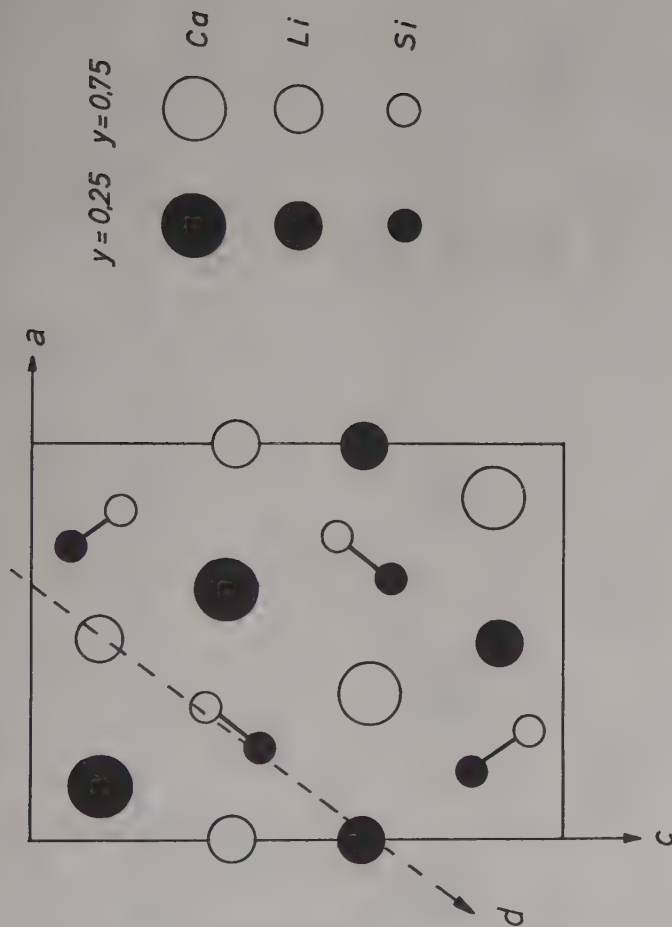


Abb. 12 Projektion der Elementarzelle von CaLiSi_2 auf die a, c -Ebene. Die Si-Si-Ketten verlaufen senkrecht zu dieser Ebene und sind in der Projektion als Haufen zu erkennen. Die gestrichelte Linie stellt die Spur eines Schnittes parallel zu einer Si-Si-Kette dar, die in Abb. 13 dargestellt ist.

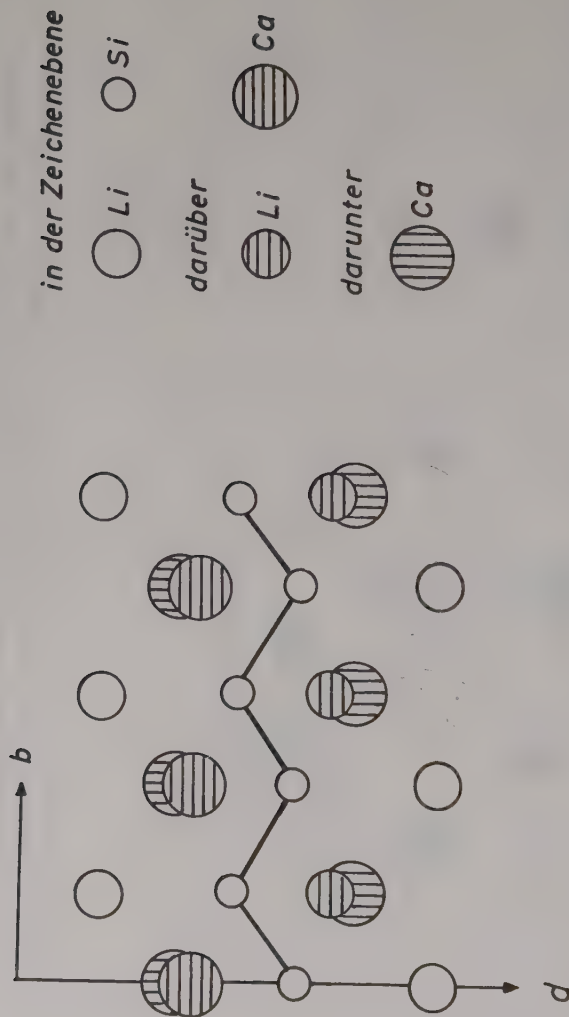


Abb. 13 Darstellung der Si-Si-Kette und der benachbarten Metallatome im CaLiSi_2 .
Zur Lage der d-Achse siehe Abb. 12.

Die kristallographischen Daten beider Phasen sind in Tab. 7 zusammengestellt. Eine Projektion der Elektronendichte und der Elementarzelle auf die a,c-Ebene zeigen die Abb. 11 und 12.

Tab. 7 Kristallographische Daten der Phasen CaLiSi_2 und CaLiGe_2

	CaLiSi_2	CaLiGe_2
Kristallsystem:	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe:	Pnma-D_{2h}^{16}	Pnma-D_{2h}^{16}
Achsen ($\text{\AA}$):	$a = 7.98 \pm 0.02$ $b = 3.80 \pm 0.01$ $c = 10.69 \pm 0.02$	$a = 8.07 \pm 0.02$ $b = 3.93 \pm 0.01$ $c = 10.77 \pm 0.02$
Dichte exp.:	2.09	-
" röntg. g/cm^3 :	2.11	3.74
Zahl der Formel-einheiten:	4	4
Punktlagen:	Ca: 4 Ca in 4c mit $x = 0.135$, $z = 0.136$ Si/Ge _I : 4 Si(Ge) in 4c mit $x = 0.230$, $z = 0.431$ Si/Ge _{II} : 4 Si(Ge) in 4c mit $x = 0.664$, $z = 0.674$ Li: 4 Li in 4c mit $x = 0.998$, $z = 0.613$	$x = 0.135$, $z = 0.135$ $x = 0.227$, $z = 0.437$ $x = 0.660$, $z = 0.677$ $x = 0.995$, $z = 0.617$

3. Strukturbeschreibung

In der Phase CaLiSi_2 (analoges gilt für CaLiGe_2) liegen all-trans-gewinkelte, ebene Si-Si-Ketten vor (Abb. 13). Die Si-Si-Abstände betragen jeweils $2.36 \text{ \AA}$ (Ge-Ge-Abstände $2.49 \text{ \AA}$). Die Bindungswinkel betragen 107.0° (104.2°). Bezüglich ihrer gleichnamigen Nachbarn sind die Siliciumatome demnach zweibindig. Formuliert man die Phase CaLiSi_2 ionogen, so errechnen sich 1.5 negative Ladungen am Si-Atom. Daher sollten von den 2 Siliciumatomen der Formeleinheit eines zweibindig und eines dreibindig sein. Die Konzeption von Zintl, Klemm und Busmann ist demnach hier nicht anwendbar. Bezüglich aller Atomsorten sind die Siliciumatome von 9 nächsten Nachbarn umgeben.

Der Koordinationspolyeder stellt jeweils ein dreiseitiges Prisma dar, über dessen Seitenflächen drei weitere Atome sitzen. Die Atomabstände in diesen Polyedern sind in der Tab. 8 angegeben.

Tab. 8 Die Atomabstände in den Koordinationspolyedern um die Siliciumatome (Germaniumatome) in $\text{\AA}$.
In der Spalte G sind die nächsten Nachbarn in den Prismengrundflächen, unter S die Nachbarn über den Prismenseitenflächen angegeben.
Zur Kennzeichnung der Lagen siehe Tab. 7 (vgl. auch Abb. 12)

Si(Ge)-Lage	G		S
Si/Ge _I	2 x Si/Ge _{II}	2,36 (2,49)	Li 2,68 (2,67)
	2 x Ca	3,09 (3,11)	Ca 3,24 (3,34)
	2 x Li	2,68 (2,69)	Ca 3,31 (3,38)
Si/Ge _{II}	2 x Si/Ge _I	2,36 (2,49)	Ca 3,32 (3,37)
	2 x Ca	3,24 (3,34)	Li 2,75 (2,76)
	2 x Ca	3,08 (3,12)	Li 2,63 (2,66)

In der Abb. 14 ist eine Projektion des Koordinationspolyeders um die Calciumatome längs der b-Achse zusammen mit den Atomabständen dargestellt. Auf gleicher Höhe wie das zentrale Calciumatom befinden sich drei Siliciumatome. In den Ebenen darunter und darüber sitzen jeweils 3 Silicium-, 2 Lithiumatome und ein Calciumatom. Insgesamt ergibt sich damit für die Calciumatome die Koordinationszahl 15. Entsprechend zeigt Abb. 15 den Koordinationspolyeder um die Lithiumatome. Auf gleicher Höhe wie das zentrale Lithiumatom liegen 3 Siliciumatome. In den Ebenen darunter und darüber befinden sich jeweils 2 Calciumatome, ein Silicium- und ein Lithiumatom. Die Koordinationszahl für die Lithiumatome beträgt 11.

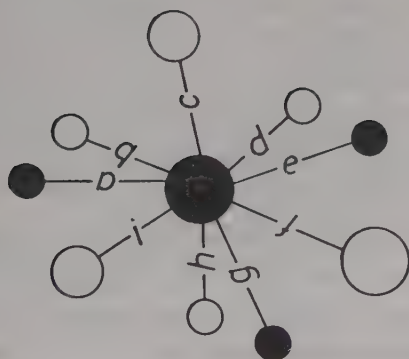


Abb. 14

a =	3.32 (3.37),
b =	3.09 (3.27),
c =	3.49 (3.61),
d =	3.21 (3.27),
e =	3.24 (3.44),
f =	3.46 (3.52),
g =	3.08 (3.12),
h =	3.31 (3.38),
i =	4.09 (4.13).

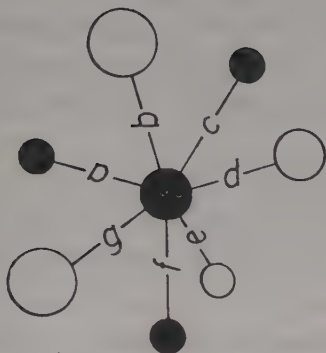


Abb. 15

a =	2.63 (2.66),
b =	3.49 (3.61),
c =	2.68 (2.67),
d =	3.07 (3.10),
e =	2.68 (2.69),
f =	2.75 (2.76),
g =	3.46 (3.52).

Abb. 14 und 15 Koordinationspolyeder um die Calcium- bzw. Lithiumatome in senkrechter Projektion;
Zur Kennzeichnung der Atome siehe Abb. 12. Die Atomabstände sind in Å angegeben
(in Klammern die Werte für CaLiGe_2).

III. Die Phasen Ca_2LiSi_3 und Ca_2LiGe_3

1. Darstellung und Charakterisierung

Die Phase Ca_2LiSi_3 entstand im Gemenge mit Lithiumsiliciden beim einstündigen Erhitzen von CaSi_2 und Lithium im Molverhältnis 1 : 1 auf 1000°C im Eisentiegel. Die metallisch grauen, plättchenförmigen Einkristalle dieser Phase sind an der Luft stabil, werden aber von Wasser langsam zersetzt.

Die Analyse ausgelesener Einkristalle ergab die Werte: Calcium 47.3 Gew. % (Theorie 46.8 Gew. %), Lithium 4.3 Gew. % (Theorie 4.1 Gew. %) und Silicium 48.4 Gew. % (Theorie 49.1 Gew. %). Die Dichte wurde an Einkristallen nach der Schwebemethode in Bromoform/Toluol zu $\rho = 2.19 \text{ g/cm}^3$ ermittelt.

Zur kristallographischen Charakterisierung wurden Weißenbergaufnahmen der (hk0)-, (hk1)- und (hk2)-Serien angefertigt (Cu-K α -Strahlung). Danach kristallisiert die Phase Ca_2LiSi_3 orthorhombisch mit den Achsen:

$$a = 11.24 \pm 0.02 \text{ \AA}, \quad b = 10.50 \pm 0.02 \text{ \AA} \text{ und } c = 4.39 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

Die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle errechnet sich zu $Z = 4$. Demnach sind in der Elementarzelle 8 Calcium-, 4 Lithium- und 12 Siliciumatome zu lokalisieren. Die röntgenographische Dichte beträgt 2.20 g/cm^3 . Mit den Auslöschungsbedingungen: Reflexe (h0l) nur vorhanden für $h+l = 2n$ und Reflexe (0kl) nur vorhanden für $k+l = 2n$ ergeben sich als mögliche Raumgruppen $\text{Pnn}2\text{-C}_{2v}^{10}$ und Pnnm-D_{2h}^{12} . Die Reflexe der (hk0)-Serie und der (hk2)-Serie zeigen intensitätsmäßig einen völlig analogen Gang. Daher können die stärker streuenden Atome Calcium und Silicium nur Punktlagen mit speziellen z-Parametern von 0 bzw. 0.5 besetzen, die nur in der Raumgruppe Pnnm-D_{2h}^{12} in der benötigten Anzahl zur Verfügung stehen. (Punktlagen 2a, 2b, 2c und 4g).

Die Phase Ca_2LiGe_3 entstand im Gemenge mit CaLiGe_2 und $\text{Ca}_{0.9}\text{Li}_{0.13}\text{Ge}_{1.97}$ beim 15min. Erhitzen von CaGe_2 und Lithium im Molverhältnis 1 : 1 im Eisentiegel. Sie bildet wie Ca_2LiSi_3 plättchenförmige Kristalle von grauem metallischem Glanz, zerfällt aber beim Liegen an der Luft zu einem orangebraunen Pulver.

Nach Weißenbergaufnahmen der (hk0)-, (hk1)- und (hk2)-Serien (Cu-K α) zeigt das reziproke Gitter der Phase Ca_2LiGe_3 dieselben Symmetrien und Auslöschungsbedingungen wie die Phase Ca_2LiSi_3 .

Die Achsen sind mit

$$a = 11.38 \pm 0.02 \text{ \AA}, \quad b = 10.73 \pm 0.02 \text{ \AA} \text{ und } c = 4.43 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

nur wenig größer als bei Ca_2LiSi_3 . Außerdem ist der Gang der Reflex-Intensitäten sehr ähnlich. Beide Phasen erscheinen daher isotyp.

2. Strukturbestimmung

Zur Aufklärung der Kristallstruktur wurde eine Pattersonprojektion von Ca_2LiSi_3 auf die u,v -Ebene herangezogen (Abb. 16). Wie oben erwähnt, können die stärker streuenden Atome Calcium und Silicium nur die Punktlagen 2a, 2b, 2c, 2d und 4g besetzen. Die zweizähligen Punktlagen fordern Pattersonmaxima für $(u,v) = (0,5, 0,5)$. Ein solches Maximum ist in der Pattersonprojektion nicht vorhanden, so daß die Calcium- und Siliciumatome nur auf der Punktlage 4g sitzen können. Diese verlangt außer dem Nullpunktsmaximum Pattersonmaxima für $(u,v) = (2x, 2y), (1/2-2x, 1/2), (1/2, 1/2-2y)$. Zunächst wurde versucht, die Lage der am stärksten streuenden Calciumatome aufzufinden, die zweimal die Punktlage 4g besetzen. Aus der Pattersonprojektion ließ sich eine Vielzahl von Sätzen zu je drei Vektoren herleiten, die den obengenannten Beziehungen genügten. Eine weitere Spezifizierung gelang mit Hilfe von räumlichen Überlegungen. Dazu wurden die 4 Calciumatome einer in Frage stehenden Lage in die Grundfläche der Elementarzelle eingezeichnet. Um die Calciumatome mit $z = 0$ wurden Kreise mit einem plausiblen Ca-Ca-Abstand d als Radius gezeichnet. Um die Calciumatome mit $z = 0,5$ wurden Kreise mit dem auf $z = 0$ wirksamen Radius $(d^2 - 1/4c^2)^{1/2}$ geschlagen. Die für weitere Calciumatome auf $z = 0$ verbleibenden Positionen liegen in den Flächenstücken außerhalb dieser Kreise.

Bei den so untersuchten Lagen fielen diese Flächenstücke meist mit zweizähligen Punktlagen zusammen, die, wie oben ausgeführt, nicht besetzt sein konnten. Dadurch konnten alle Lagen bis auf zwei ausgeschlossen werden. In den verbliebenen zwei Fällen saßen die Atome der einen Lage genau in den Lücken der anderen Lage und umgekehrt. Außerdem standen die Interkombinationsvektoren beider Lagen mit der Pattersonprojektion in Einklang. Diese beiden Lagen waren daher den 8 Calciumatomen zuzuordnen. Die erhaltenen Parameter waren:

$$\text{Ca}_I: \quad x = 0.92 \quad y = 0.32$$

mit dem Vektorsatz für den gezeichneten Quadranten

$$(u,v) = (0.16, 0.36), (0.34, 0.5), (0.5, 0.14)$$

$$\text{Ca}_{II}: \quad x = 0.15 \quad y = 0.05$$

mit dem Vektorsatz für den gezeichneten Quadranten

$$(u,v) = (0.3, 0.1), (0.2, 0.5), (0.5, 0.4)$$

Die Interkombinationsvektoren sind $(u,v) = (0.23, 0.27), (0.07, 0.37), (0.27, 0.13), (0.43, 0.23)$.

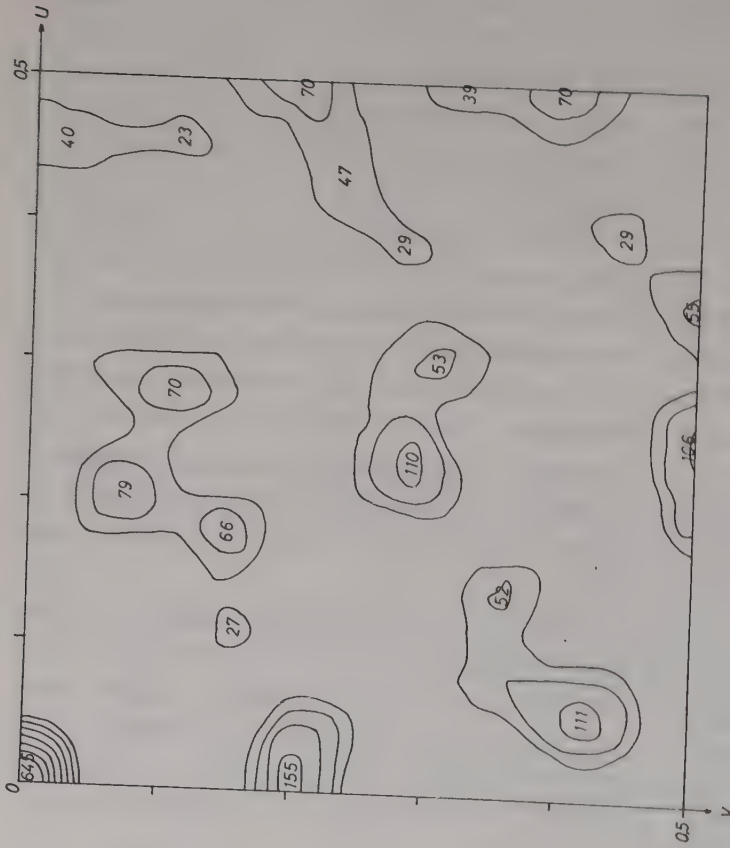


Abb. 16 Pattersonprojektion von Ca_2LiSi_3 auf die u,v -Ebene

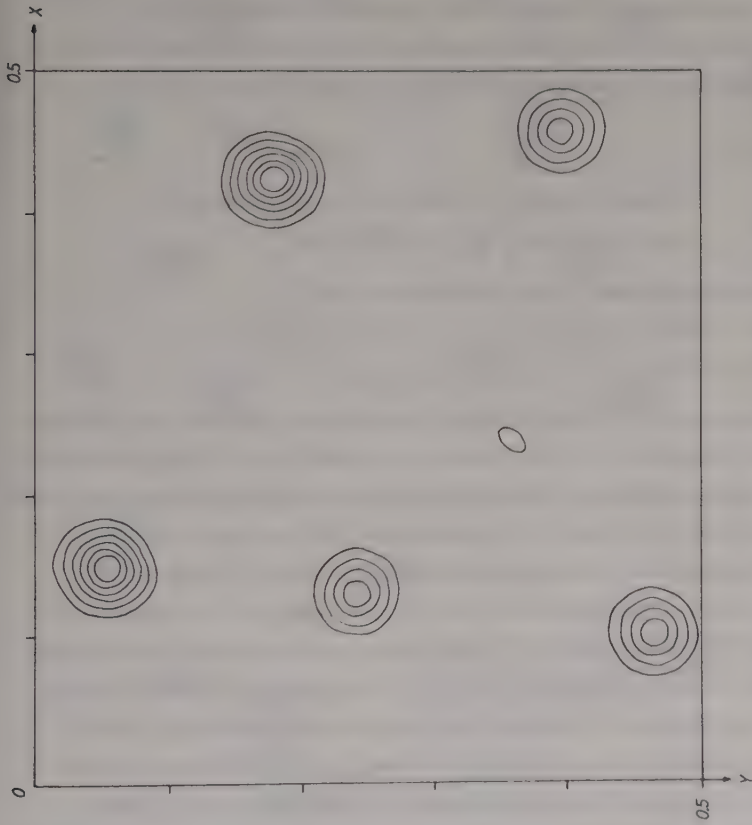


Abb. 17 Fourierprojektion von Ca_2LiSi_3 auf die a,b -Ebene

Auf analoge Weise wurde versucht, die 12 Siliciumatome festzulegen, die sich auf 3 Lagen verteilen. Ihre Lokalisierung bereitete aber größere Schwierigkeiten als bei den Calciumatomen, da sie wesentlich kleiner sind und damit weniger räumlichen Beschränkungen unterworfen sind. Außerdem ist ihr Streubeitrag sehr viel geringer, so daß die Si-Si-Maxima in der Pattersonprojektion nur schwach auftreten. Es konnte daher zunächst nur eine Siliciumlage mit Sicherheit festgelegt werden. Sie hat die Parameter

$$\text{Si}_{\text{I}}: \quad x = 0.60 \quad y = 0.03$$

mit dem Vektorsatz für den gezeichneten Quadranten

$$(u,v) = (0.2, 0.06), (0.3, 0.5), (0.5, 0.44)$$

Die Interkombinationsvektoren mit den Calciumlagen sind:

$$\text{Ca}_{\text{I}}\text{-Si}_{\text{I}}: \quad (u,v) = (0.32, 0.29), (0.48, 0.35), (0.18, 0.15), (0.02, 0.21)$$

$$\text{Ca}_{\text{II}}\text{-Si}_{\text{I}}: \quad (u,v) = (0.45, 0.02), (0.25, 0.08), (0.05, 0.42), (0.25, 0.48).$$

Das Streuvermögen der somit näherungsweise lokalisierten 8 Calcium- und 4 Siliciumatome stellt aber bereits etwa 2/3 des Gesamtstreuvermögens der Elementarzelle dar. Durch diese 12 Atome sollten die Vorzeichen der stärksten Strukturfaktoren F_{hk0} richtig bestimmt sein. Damit ist es möglich, eine angenähert richtige Fourierprojektion zu rechnen (die Projektion der vorliegenden Raumgruppe auf die a, b-Ebene ist zentrosymmetrisch). Die Fourierprojektion auf die a, b-Ebene zeigte auch tatsächlich neben den 12 Maxima, die den 8 Calcium- und 4 Siliciumatomen entsprachen, weitere 8 ausgeprägte Maxima, die in Übereinstimmung mit der Pattersonprojektion und räumlichen Überlegungen den restlichen 8 Siliciumatomen zugeordnet werden konnten. Das erhaltene Strukturmodell wurde zunächst durch weitere Fourierprojektionen verfeinert. Danach wurden die Lithiumatome aus räumlichen Gesichtspunkten und in Übereinstimmung mit Differenzfouriersynthesen hinzugenommen. Die endgültige Verfeinerung erfolgte mit Hilfe von trial-and-error-Zyklen. Der R-Wert über alle Reflexe betrug 0.092. Bei der Germaniumphase betrug der R-Wert über die Reflexe der $(hk0)$ -Serie 0.120. Temperatur- und Absorptionseinflüsse wurden in beiden Fällen nicht berücksichtigt.

Die kristallographischen Daten beider Phasen sind in der Tabelle 9 zusammengestellt. Eine Projektion der Elektronendichte sowie der Elementarzelle von Ca_2LiSi_3 auf die a,b-Ebene sind in den Abb. 17 und 18 wiedergegeben.

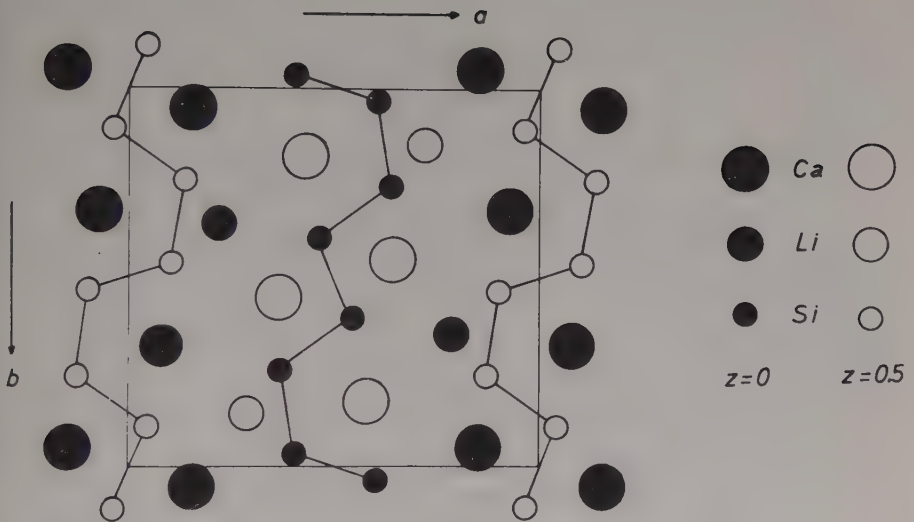


Abb. 18 Projektion der Elementarzelle von Ca_2LiSi_3 auf die a,b -Ebene

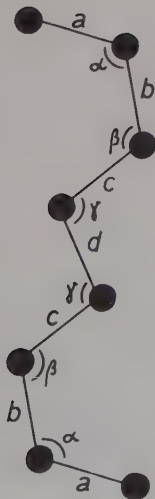


Abb. 19 Ausschnitt aus dem Li-Teilgitter der Phase Ca_2LiSi_3 . Die Atomabstände ($\text{\AA}$) und Bindungswinkel ($^\circ$) betragen:
 $a = 2.37$ (2.46), $b = 2.37$ (2.49), $c = 2.41$ (2.55),
 $d = 2.44$ (2.61)
 $\alpha = 118.4$ (113.4), $\beta = 116.5$ (113.7), $\gamma = 104.1$ (100.6)
 (in Klammern die Werte für Ca_2LiGe_3).

Tab. 9 Kristallographische Daten der Phasen Ca_2LiSi_3 und Ca_2LiGe_3

	Ca_2LiSi_3	Ca_2LiGe_3
Kristallsystem:	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe:	Pnnm-D_{2h}^{12}	Pnnm-D_{2h}^{12}
Achsen ($\text{\AA}$):	$a = 11.24 \pm 0.02$ $b = 10.50 \pm 0.02$ $c = 4.39 \pm 0.01$	$a = 11.38 \pm 0.02$ $b = 10.73 \pm 0.02$ $c = 4.43 \pm 0.01$
Dichte exp.:	2.18	-
" röntg. (g/cm^3):	2.20	3.74
Zahl der Formel-einheiten:	4	4
Punktlagen:		
	Ca_I : 4 Ca in 4g	
	mit $x = 0.924$, $y = 0.322$	$x = 0.926$, $y = 0.321$
	Ca_{II} : 4 Ca in 4g	
	mit $x = 0.151$, $y = 0.051$	$x = 0.147$, $y = 0.053$
	$\text{Si}(\text{Ge})_I$: 4 Si(Ge) in 4g	
	mit $x = 0.600$, $y = 0.035$	$x = 0.605$, $y = 0.028$
	$\text{Si}(\text{Ge})_{II}$: 4 Si(Ge) in 4g	
	mit $x = 0.366$, $y = 0.742$	$x = 0.358$, $y = 0.743$
	$\text{Si}(\text{Ge})_{III}$: 4 Si(Ge) in 4g	
	mit $x = 0.460$, $y = 0.392$	$x = 0.455$, $y = 0.388$
	Li: 4 Li in 4g	
	mit $x = 0.219$, $y = 0.364$	$x = 0.219$, $y = 0.357$

3. Strukturbeschreibung

In der Phase Ca_2LiSi_3 (analoges gilt für Ca_2LiGe_3) liegen ebene, cis-trans gewinkelte Si-Si-Ketten vor. Die Atomabstände und Bindungswinkel sind in der Abb. 19 zusammengestellt. Alle Siliciumatome sind bezüglich ihrer gleichnamigen Nachbarn zweibindig. Dies steht im Widerspruch zur Konzeption von Zintl, Klemm und Busmann. Formuliert man die Phase Ca_2LiSi_3 ionogen, so errechnen sich 1.67 negative Ladungen am Siliciumatom. Von den 3 Siliciumatomen der Formeleinheit sollten daher jeweils zwei 2-bindig und eines 3-bindig sein.

Bezüglich aller Atomsorten besitzen die Siliciumatome jeweils die Koordinationszahl 9. Der Koordinationspolyeder stellt ein dreiseitiges Prisma dar, über dessen Seitenflächen in Höhe des zentralen Siliciumatoms drei weitere Atome sitzen. Die Atomabstände in diesen Polyedern sind in der Tab. 10 zusammengestellt.

Tab. 10 Die Atomabstände in den Koordinationspolyedern um die Siliciumatome (Germaniumatome) in $\text{\AA}$.
In der Spalte G sind die nächsten Nachbarn in den Prismengrundflächen, unter S die Nachbarn über den Prismenseitenflächen angegeben.
Zur Kennzeichnung der Lagen siehe Tab. 9 (vgl. auch Abb. 17)

Si(Ge)-Lage	G		S	
Si/Ge _I	2 x Li	2.78 (2,86)	Ca _{II}	2.94 (2,95)
	2 x Ca _I	3.32 (3,42)	Si/Ge _{II}	2.37 (2,49)
	2 x Ca _I	3.15 (3,16)	Si/Ge _I	2.37 (2,46)
Si/Ge _{II}	2 x Li	2.72 (2,69)	Ca _I	3.33 (3,30)
	2 x Ca _{II}	2.98 (3,02)	Si/Ge _{III}	2.41 (2,55)
	2 x Ca _I	3.33 (3,42)	Si/Ge _I	2.37 (2,49)
Si/Ge _{III}	2 x Ca _I	3.16 (3,17)	Li	2.73 (2,71)
	2 x Ca _{II}	3.13 (3,18)	Si/Ge _{II}	2.41 (2,55)
	2 x Ca _{II}	3.03 (3,07)	Si/Ge _{III}	2.44 (2,61)

In den Abb. 20 - 22 sind die Koordinationspolyeder um die Calcium- und Lithiumatome mit den Atomabständen zusammengestellt. Die Ca_I-Atome (Tab. 8) haben 18 nächste Nachbarn. Von diesen bilden 12 ein sechsseitiges Prisma, dessen Grundflächen in der a,b-Ebene von jeweils vier Siliciumatomen, einem Calciumatom und einem Lithiumatom gebildet wird. Auf gleicher Höhe mit den Ca_I-Atomen sitzen über den sechs Rechteckflächen drei Calcium-, zwei Lithiumatome und ein Siliciumatom (Abb. 20). Die Atome der zweiten Calciumlage (Ca_{II} in Tab. 8) besitzen die Koordinationszahl 15. Es wird ein fünfseitiges Prisma ausgebildet. Die Grundfläche desselben wird aus einem Calcium-, einem Lithiumatom und drei Siliciumatomen gebildet (Abb. 21). Über den Rechteckflächen liegen in gleicher Höhe mit dem zentralen Ca_{II} drei weitere Calciumatome, ein Lithium- und ein Siliciumatom. Der Koordinationspolyeder um die Lithiumatome wird aus 12 Atomen gebildet und stellt ein vierseitiges Prisma dar (Abb. 22), dessen Grundfläche aus zwei Calcium- und zwei Siliciumatomen gebildet wird und über dessen vier Seitenflächen sich drei Calciumatome und ein Siliciumatom befinden.

Abb. 20-22 Die Koordinationspolyeder um die Calcium- und Lithiumatome in senkrechter Projektion mit Angabe der Atomabstände in Å (in Klammern die Werte für Ca_2LiGe_3).

Zur Kennzeichnung der Atome siehe Abb. 16.

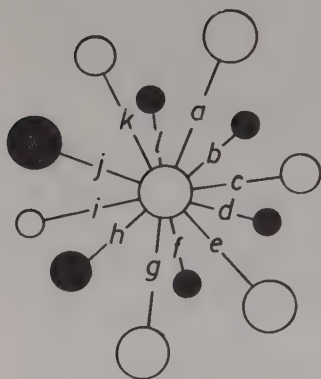


Abb. 20 Koordinationspolyeder um die erste Calciumlage (CaI)

a = 4.11 (4.19) b = 3.32 (3.42) c = 3.35 (3.36)
d = 3.33 (3.42) e = 3.82 (3.82) f = 3.16 (3.17)
g = 4.01 (4.10) h = 3.73 (3.76) i = 3.33 (3.30)
j = 4.00 (4.11) k = 3.67 (3.83) l = 3.15 (3.16)

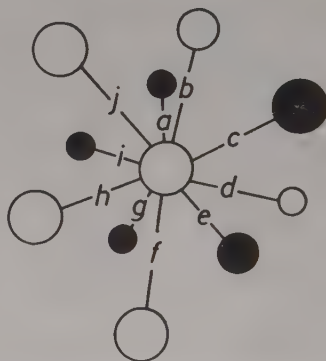


Abb. 21 Koordinationspolyeder um die zweite Calciumlage (CaII)

a = 2.98 (3.02) b = 3.37 (3.36) c = 4.00 (4.11)
d = 2.94 (2.95) e = 3.29 (3.42) f = 4.01 (4.10)
g = 3.03 (3.07) h = 3.56 (3.53) i = 3.13 (3.18)
j = 3.82 (3.82)

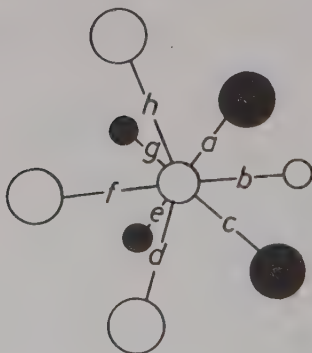


Abb. 22 Koordinationspolyeder um die Lithiumatome

a = 3.29 (3.42) b = 2.73 (2.71)
c = 3.73 (3.76) d = 3.37 (3.36)
e = 2.72 (2.69) f = 3.35 (3.36)
g = 2.78 (2.86) h = 3.67 (3.83)

IV. Die Phase $\text{Ca}_{0.9}\text{Li}_{0.13}\text{Ge}_{1.97}$

1. Darstellung und Charakterisierung

Die Phase $\text{Ca}_{0.9}\text{Li}_{0.13}\text{Ge}_{1.97}$ entstand nahezu rein beim 15min. Erhitzen von CaGe_2 und Lithium im Molverhältnis 7 : 1 auf 1050°C im Tantaltiegel. Sie kristallisiert in Form von silbrig glänzenden Plättchen, die erst bei längerem Liegen an feuchter Luft ihren Glanz verlieren.

Orientierende Messungen an einer Mikrosonde mit CaGe_2 (Ca: 21.6 Gew.%, Ge: 78.4 Gew.%) als Standard ergaben, daß die entstandene Phase in der Zusammensetzung sehr nahe bei CaGe_2 liegt (Ca: 20.9 Gew.%, Ge: 79.4 Gew.%), wobei das Atomverhältnis Calcium : Germanium jedoch deutlich kleiner als 1 : 2 ist. Ausgelesene Einkristalle ergaben naßanalytisch die Werte: Ca: 20.1 Gew.%, Li: 0.51 Gew.% und Ge 79.4 Gew.%, daraus errechnet sich ein Atomverhältnis $\text{Ca} : \text{Li} : \text{Ge} = 0.9 : 0.13 : 1.97$. Es läßt sich einfach deuten, wenn man im CaGe_2 0.1 Calciumatome und 0.03 Germaniumatome durch Lithium ersetzt.

Die röntgenographische Charakterisierung der Phase $\text{Ca}_{0.9}\text{Li}_{0.13}\text{Ge}_{1.97}$ erfolgte mit Hilfe von Weißenbergaufnahmen (Cu-K α -Strahlung). Danach kristallisiert sie hexagonal mit den Achsen:

$$a = 3.98 \pm 0.01 \text{ \AA} \text{ und } c = 10.19 \pm 0.02 \text{ \AA}, \quad c/a = 2.56$$

Als Auslöschungsbedingung ergab sich: Reflexe (hkl) mit $h-k = 3n$ sind nur vorhanden für $l = 2n$. Damit sind folgende Raumgruppen möglich:

$$P6_3mc - C_{6v}^4, \quad P\bar{6}2c - D_{3h}^4 \text{ und } P6_3/mmc - D_{6h}^4$$

Mit der nach der Pyknometermethode in Toluol erhaltenen Dichte von 4.20 g/cm^3 errechnen sich zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (röntgenographische Dichte 4.25 g/cm^3).

Es waren demnach 2 (Ca,Li)- und 4 (Ge,Li)-Atome in der Elementarzelle zu lokalisieren.

2. Strukturbestimmung

Die zwei- und vierzähligen Punktlagen der obengenannten Raumgruppen besitzen spezielle x- und y-Parameter, die nur die Werte 0, $1/3$ und $2/3$ annehmen können. Aus räumlichen Gründen sind nur zwei Anordnungen bezüglich der x- und y-Parameter möglich:

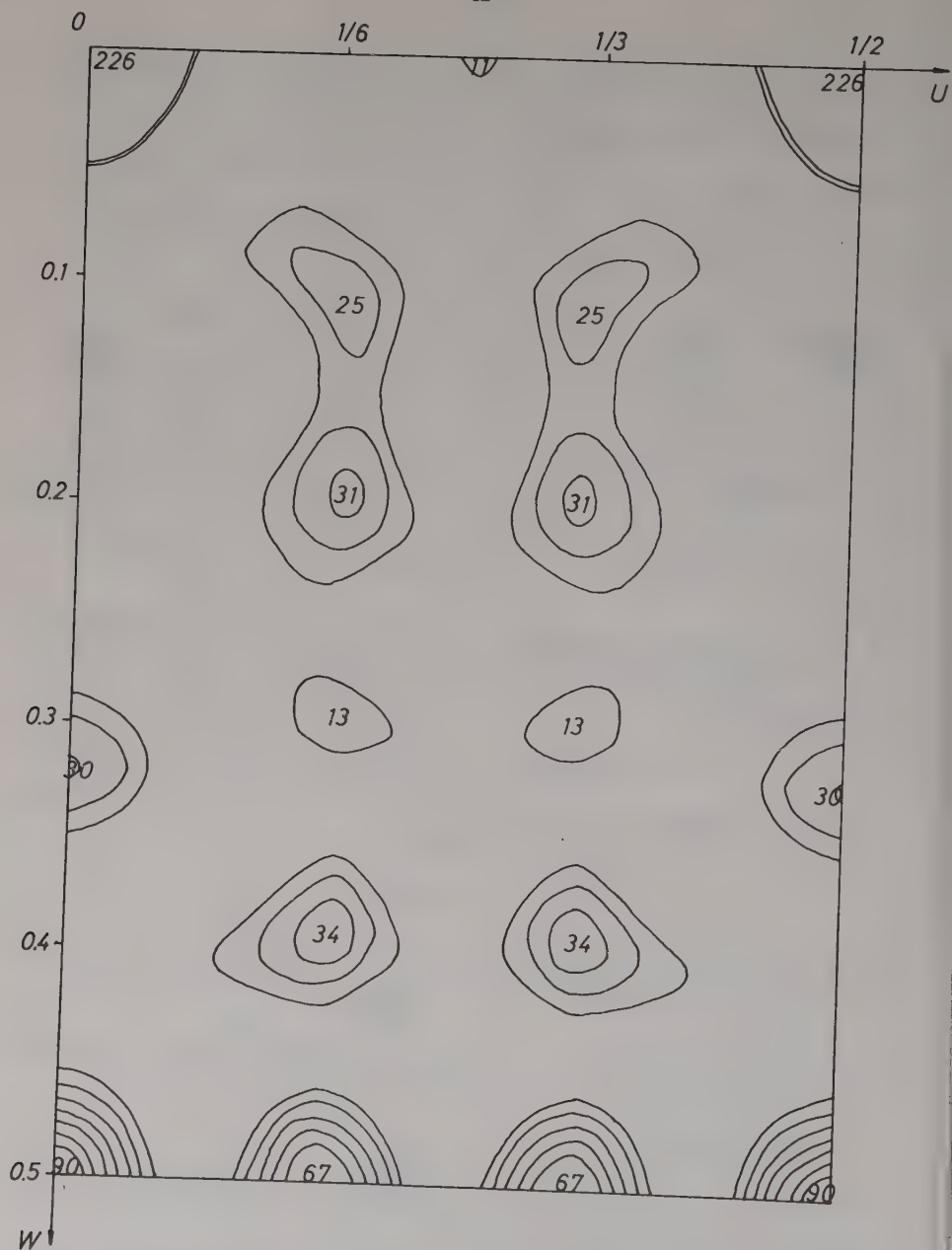


Abb. 23 Pattersonprojektion von $\text{Ca}_{0.9}\text{Li}_{0.13}\text{Ge}_{1.97}$ senkrecht auf die u,w-Ebene

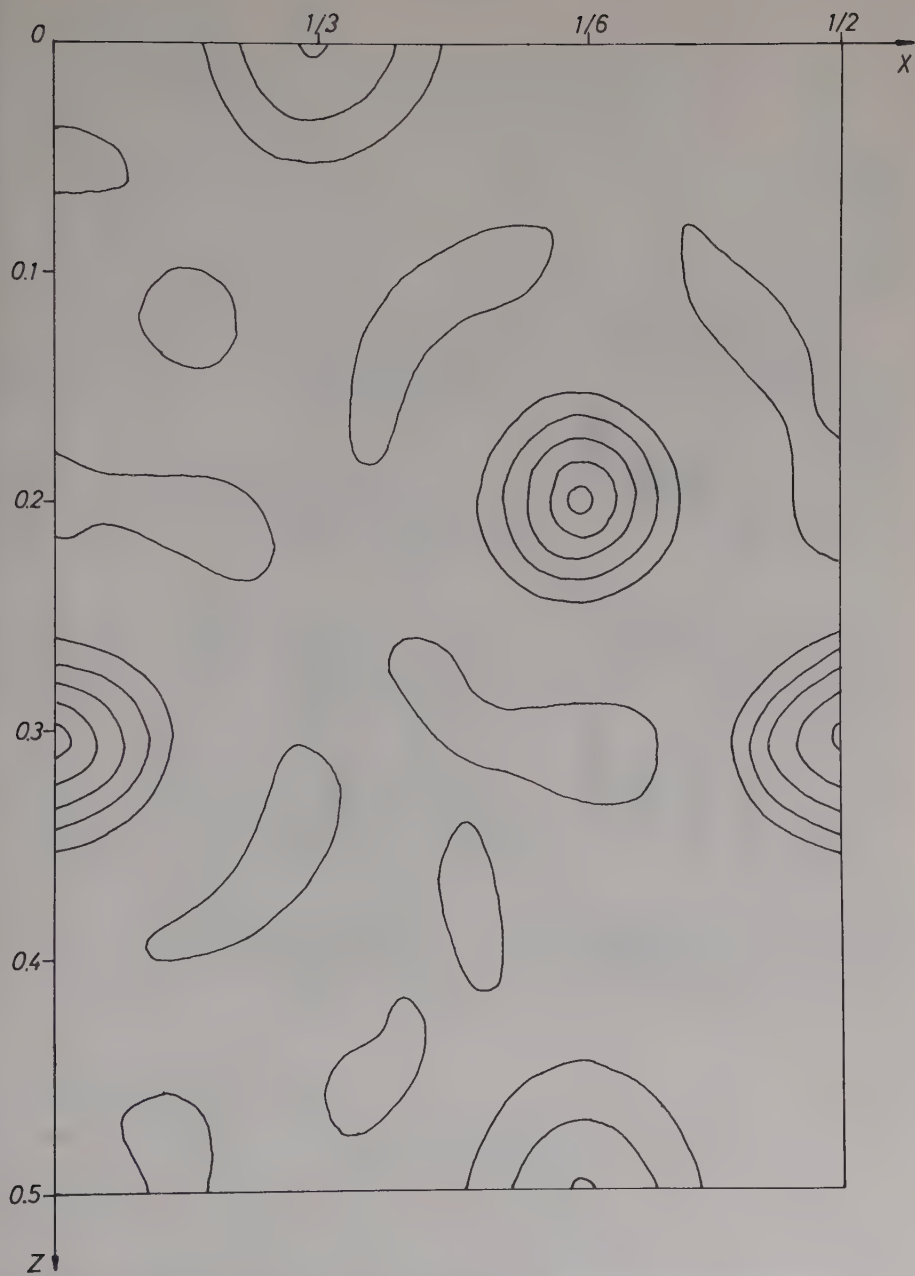


Abb. 24 Fourierprojektion von $\text{Ca}_{0.9}\text{Li}_{0.13}\text{Ge}_{1.97}$ senkrecht auf die a,c -Ebene

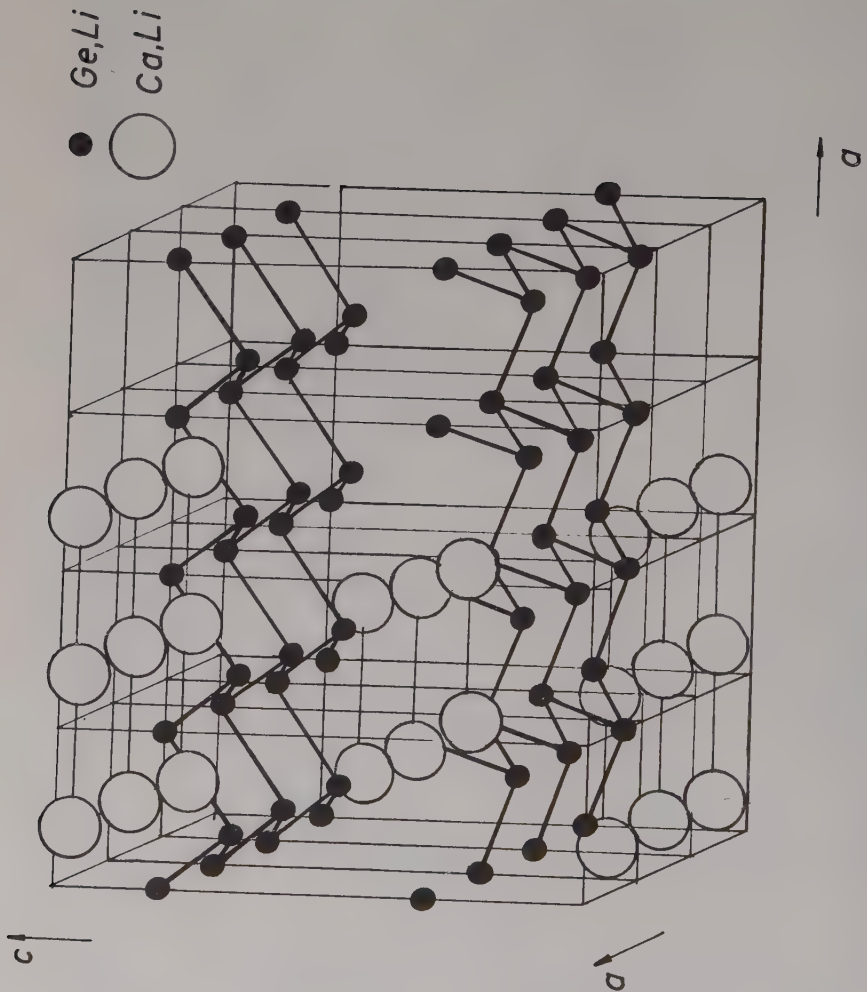


Abb. 25 Die Struktur der Phase $Ca_{0.9}Li_{0.13}Ge_{1.97}$

a. 2 Ca mit zweimal $x = 0, y = 0$;

4 Ge mit zweimal $x = 1/3, y = 2/3$ und zweimal $x = 2/3, y = 1/3$

b. 2 Ge mit zweimal $x = 0, y = 0$;

2 Ge mit $x = 1/3, y = 2/3$ und $x = 2/3, y = 1/3$;

2 Ca mit $x = 1/3, y = 2/3$ und $x = 2/3, y = 1/3$;

Zur Unterscheidung zwischen diesen Möglichkeiten und zur Bestimmung der z-Parameter wurde eine Pattersonprojektion senkrecht auf die a,c-Ebene gerechnet (orthorhombisch basiszentrierte Aufstellung, Abb. 23). Den Schlüssel zur Deutung dieser Pattersonprojektion lieferte das Maximum bei $(u,w) = (0, 0.32)$. Der zugehörige Vektor entspricht in seiner Länge einem Ca-Ge-Vektor und ist als solcher nur mit der Möglichkeit b. in der Raumgruppe $P6_3mc-C_{6v}^4$ zu verwirklichen. In dieser Raumgruppe kann der Nullpunkt bezüglich der z-Parameter beliebig gewählt werden. Gibt man den z-Parameter der Ca-Lage zu 0 vor, erhält man zunächst:

2 Ca in 2b mit $z = 0$, 2 Ge in 2b mit $z = 0.68$

Aus räumlichen Gründen und in Übereinstimmung mit der Pattersonprojektion können die verbliebenen 2 Germaniumatome nur auf 2a mit $z = 0.29$ liegen.

Die erhaltenen Parameter wurden mit Hilfe von Fouriersynthesen (Abb. 24) und trial-and-error-Zyklen verfeinert. Danach besetzen die Calciumatome die Lage 2b mit $z = 0$, die Germaniumatome die Lagen 2a und 2b mit $z = 0.292$ bzw. 0.688 .

In Übereinstimmung mit dem Analysenergebnis wird der R-Wert über alle Reflexe beim Ersatz von 0.1 Calciumatomen und 0.03 Germaniumatomen durch Lithium besser. Da aber die durch Ersatz beider Atomarten hervorgerufenen Intensitätsänderungen gegenläufig sind und der absolute Beitrag zu den Interferenzen gering ist, sind die Unterschiede gering. Für die analytische Formel ergab sich ein R-Wert von 0.103, für reines $CaGe_2$ errechnet er sich zu 0.107.

3. Strukturbeschreibung

In der Phase $Ca_{0.9}Li_{0.13}Ge_{1.97}$ liegen zweidimensional unendliche, gewellte Ge-Li-Sechsecknetze vor (Abb. 25). Die Ge-Ge-Abstände innerhalb der Schicht betragen $2.53 \text{ \AA}$, der $\text{Ge}-\text{Ge}-\text{Ge}$ -Winkel beträgt 103.7° . Da die Formalladung am Ge-Atom angenähert -1 beträgt, steht das Auftreten von dreibindigen Ge-Atomen mit der Konzeption von Zintl, Klemm und Busmann in Einklang. Die Ge(Li)-Atome der Lage 2a sind weiterhin von 3 Calciumatomen umgeben, die mit den 3 benachbarten Germaniumatomen ein verzerrtes

trigonales Prisma ausbilden ($K_z = 6$). Die Ca-Ge(Li)-Abstände betragen jeweils 3,12 Å. Die Ge(Li)-Atome der Lage 2b sind von 4 Calcium-Atomen umgeben, die eine trigonale Pyramide bilden, über deren Seitenflächen die drei Nachbar-Germanium-Atome liegen ($K_z = 7$). Die Ca-Ge(Li)-Abstände betragen hier 1 x 3,17 und 3 x 3,00 Å.

Die Calciumatome liegen in planen Ebenen zwischen den Sechsecknetzen. Bezüglich des einen angrenzenden Germanium(Lithium)netzes sitzt das Calciumatom unter der Basisfläche einer flachen trigonalen Pyramide, bezüglich des anderen angrenzenden Netzes unter dem Zentrum eines gewellten Sechseckes, von dem drei Atome als nächste Nachbarn zu zählen sind. Insgesamt folgt also für die Calciumatome die Koordinationszahl 7. Der Koordinationspolyeder stellt ein trigonales Prisma dar, über dessen einer Basisfläche ein weiteres Germanium(Lithium)atom sitzt.

Die Phase $\text{Ca}_{0,9}\text{Li}_{0,13}\text{Ge}_{1,97}$ ist somit eine Stapelvariante des CaGe_2 bzw. CaSi_2 (C12-Typ). In der hier untersuchten Phase wird die Identität in der c-Richtung nach zwei, im reinen CaGe_2 erst nach sechs Sechsecknetzen erreicht. Bei beiden Stapelvarianten sind die Koordinationszahlen um entsprechende Atome jeweils gleich. Um die Calciumatome bleibt auch die Symmetrie des Koordinationspolyeders gleich. Dagegen sind die Germaniumatome bezüglich der Anordnung ihrer Nachbarn unterschiedlich koordiniert. Im $\text{Ca}_{0,9}\text{Li}_{0,13}\text{Ge}_{1,97}$ sitzen die sechsfach koordinierten Germaniumatome in der Mitte eines verzerrten trigonalen Prismas, dessen eine Basisfläche aus Calciumatomen, die andere aus Germaniumatomen gebildet wird. Die Basisflächen dieses Prismas sind im reinen CaGe_2 gegeneinander verdreht, so daß als Koordinationspolyeder ein verzerrtes trigonales Antiprisma entsteht. Die Germaniumatome der $K_z = 7$ sind auch im reinen CaGe_2 von 4 Calciumatomen in Form einer trigonalen Pyramide umgeben. Die drei weiteren Germaniumatome liegen aber nicht wie im $\text{Ca}_{0,9}\text{Li}_{0,13}\text{Ge}_{1,97}$ über den Seitenflächen dieser Pyramide, sondern sind um 60° über die Pyramidenkanten gedreht.

Da bisherige Versuche zur Darstellung von Stapelvarianten des reinen CaGe_2 erfolglos verliefen, wird die geänderte Schichtfolge offenbar durch den Einbau kleiner Mengen an Lithium hervorgerufen. Daß die Schichtfolge im reinen CaSi_2 durch gezielten Einbau von Fremdatomen in das Erdalkaliteilgitter variiert werden kann, wurde schon früher gezeigt (Lit. 6).

V. Die Phase $\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10}$

1. Darstellung und Charakterisierung

Die Phase $\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10}$ entstand in Form von plättchenförmigen, metallisch glänzenden, silbrigen Kristallen in einer Matrix verschiedener Lithiumsilicide, wenn man Li_2Si und SrSi in äquimolaren Mengen unter Argon 15 Min. auf 1000°C erhitzte und anschließend langsam abkühlte. Da es an feuchter Luft wesentlich beständiger ist als die Lithiumsilicide der Matrix, deren Hauptvertreter Li_7Si_2 ist, ließ es sich aus dem Gemenge leicht abtrennen. Beim längeren Liegen an der Luft verwitterten nur die empfindlicheren binären Lithiumsilicide. Sie ließen sich absieben und als Rückstand verblieben die gut ausgebildeten hexagonalen Kristalle des $\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10}$.

Die Formel der neuen Phase ergab sich aus der Analyse ausgelesener Einkristalle, deren Einheitlichkeit röntgenographisch überprüft worden war ($\text{Li}_{\text{gef.}} 3.05\%$, $\text{Li}_{\text{theor.}} 3.02\%$, $\text{Sr}_{\text{gef.}} 67.4\%$, $\text{Sr}_{\text{theor.}} 66.6\%$, $\text{Si}_{\text{gef.}} 29.5\%$, $\text{Si}_{\text{theor.}} 30.5\%$).

Zur genaueren kristallographischen Charakterisierung dienten Precession- und Weissenberg-Aufnahmen mit Mo-K_α -Strahlung. Danach kristallisiert $\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10}$ hexagonal mit den Achsen

$$a = 4.27 \pm 0.01 \text{ \AA}, \quad c = 4.54 \pm 0.01 \text{ \AA}, \quad c/a = 1.06.$$

Gesetzmäßige Auslöschungen werden nicht beobachtet. Berücksichtigt man den diedrischen Habitus der Kristalle, so stehen die drei Raumgruppen $\text{P}622\text{-D}_6^1$, $\text{P}6/\text{mmm-D}_{6h}^1$ und $\text{P}\bar{6}\text{m}2\text{-D}_{3h}^1$ zur Wahl. Mit der nach der Schwebemethode in Methylenjodid/Toluol erhaltenen Dichte von $\rho = 3.04 \text{ g/cm}^3$ errechnet sich die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle zu $n = 1/7$. Sie enthält also 3 Atome. Das Atomverhältnis $\text{Sr} : (\text{Li}+\text{Si})$ beträgt $1.0 : 2.0$.

2. Strukturbestimmung

Eine Diskussion der in Frage kommenden Raumgruppen läßt unter Berücksichtigung des Raumbedarfs nur zwei Möglichkeiten für die Atomanordnung offen:

a) Raumgruppen $\text{P}622\text{-D}_6^1$ oder $\text{P}6/\text{mmm-D}_{6h}^1$

$$1 \text{ Sr} \quad \text{in} \quad 0, \quad 0, \quad 0 \quad (1a)$$

$$2 \text{ (Li,Si)} \quad \text{in} \quad \begin{matrix} 1/3, & 2/3, & 1/2 \\ 2/3, & 1/3, & 1/2 \end{matrix} \quad (2d)$$

Hier sind 0.57 Lithium- und 1.43 Siliciumatome statistisch auf der Punktlage (2d) verteilt.

b) Raumgruppe $P\bar{6}m2-D_{3h}^1$

1 Sr in 0, 0, 0 (1a)

1 Si in $1/3, 2/3, 1/2$ (1d)

1 (Li,Si) in $2/3, 1/3, 1/2$ (1f)

Hier sind 0.57 Lithium- und 0.43 Siliciumatome statistisch auf der Punktlage (1f) verteilt.

Röntgenographisch können beide Fälle wegen der im Vergleich zu Strontium schwachen Streubeiträge von Lithium und Silicium nicht unterschieden werden. Die R-Werte (ohne Berücksichtigung von Absorptions- und Temperatureinflüssen) ergaben sich in beiden Fällen für die (hk0)-Serie zu 0.09 und die (hk1)-Serie zu 0.125.

Die Phase $Sr_7Li_4Si_{10}$ ist demnach isotyp mit $BaLiSi$ (AlB_2 -Typ). Sie besitzt jedoch ein kleineres Lithium-Siliciumverhältnis. Dafür sprechen neben der Analyse auch die experimentelle Dichte und der röntgenographische Befund. So errechnet sich für ein hypothetisches $SrLiSi$ nur eine Dichte von $\rho = 2.85 \text{ g/cm}^3$ (röntgenographische Dichte für $Sr_7Li_4Si_{10}$ $\rho = 3.05 \text{ g/cm}^3$). Für eine der Formel $SrLiSi$ entsprechende Gitterbesetzung errechnen sich die R-Werte zu 0.134 bzw. 0.137.

3. Strukturbeschreibung

In der Phase $Sr_7Li_4Si_{10}$ (Abb. 26) bilden die Lithium- und Siliciumatome plane Sechsecknetze aus (Li-Si-Abstand $2.46 \text{ \AA}$). Zwischen diesen Netzen liegen ebenfalls ebene Schichten von Strontiumatomen (Sr-Sr-Abstand $4.27 \text{ \AA}$). Die aufeinander folgenden, gleichartigen Schichten sind nicht gegeneinander verschoben. Dadurch kommt jedes Strontiumatom in das Zentrum eines hexagonalen Prismas aus Lithium- und Siliciumatomen (Koordinationszahl 12) (Sr-(Li,Si)-Abstand $3.35 \text{ \AA}$). Umgekehrt liegen die Lithium- bzw. Siliciumatome jeweils im Zentrum eines trigonalen Prismas von Strontiumatomen (Koordinationszahl 6).

Formuliert man die Phase $Sr_7Li_4Si_{10}$ ionogen, so errechnen sich 1.8 negative Ladungen am Siliciumatom. Demnach sollten in der Struktur zwei- und dreibindige Siliciumatome im Verhältnis 4 : 1 auftreten. Diese Forderung läßt sich nur dann erfüllen, wenn in den Sechsecknetzen Lithiumatome direkt benachbart sind; dafür wäre eine statistische Verteilung von Lithium-Hanteln eine mögliche Lösung. Auf Grund der kürzesten Atomabstände innerhalb der Sechsecknetze ($2.46 \text{ \AA}$), (Li-Li Abstand im Metall $3.03 \text{ \AA}$, bisher kürzester Li-Li-Abstand in den Lithiumsiliciden $2.50 \text{ \AA}$) läßt sich dies nicht ausschließen.

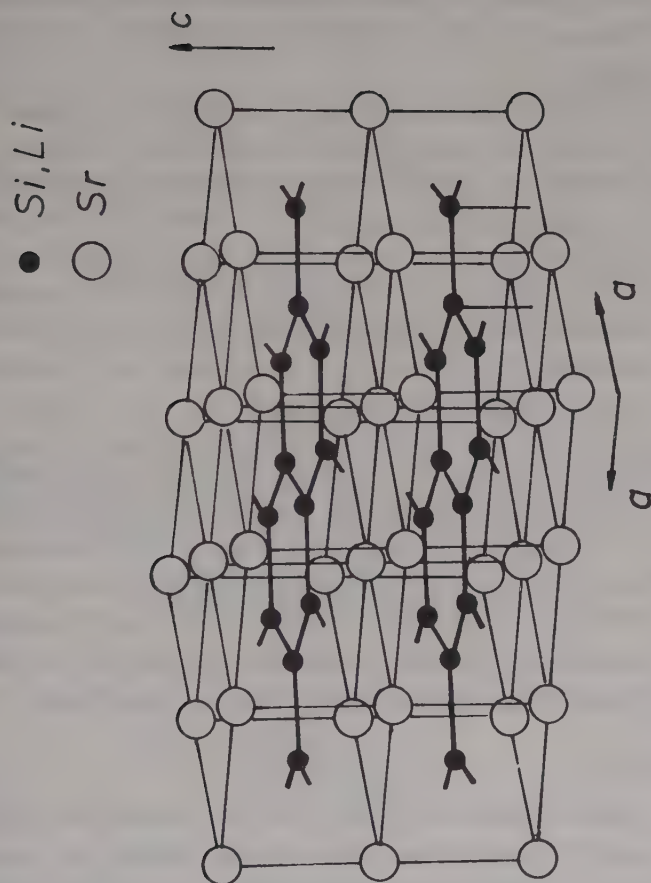


Abb. 26 Die Kristallstruktur der Phase $\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10}$

VI. Die Phase BaLi₂Si

1. Darstellung und Charakterisierung

Die Phase BaLi₂Si entstand beim 24stündigen Erhitzen von BaSi und Li₂Si in äquimolaren Mengen auf 800°C im Eisentiegel. Es wurde ein einheitlicher, nadelig kristallisierender Regulus erhalten, der beim längeren Stehen an der Luft langsam zu weißen Zersetzungsprodukten zerfällt.

Die Formel der neuen Phase ergab sich aus der Analyse von Regulusproben (Barium 75,7 Gew.%, Theorie 76,6 Gew.%, Lithium 8,8 Gew.%, Theorie 7,8 Gew.%, Silicium 15,5 Gew.%, Theorie 15,6 Gew.%). Nach Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen kristallisiert BaLi₂Si orthorhombisch mit den Achsen:

$$a = 4.74 \pm 0.01 \text{ \AA}, b = 6.75 \pm 0.01 \text{ \AA} \text{ und } c = 6.25 \pm 0.01 \text{ \AA}.$$

Die beobachteten Interferenzbedingungen (Reflexe (hk0) nur vorhanden für h+k = 2n) führten zu den Raumgruppen

$$\text{Pmn}2_1\text{-C}_{2v}^7 \text{ und } \text{Pmmn-D}_{2h}^{13}.$$

Mit der experimentellen Dichte von 2.95 g/cm³ (ermittelt nach der Pyknometermethode) errechneten sich 1.99 d.h. 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Es waren daher zwei Bariumatome, vier Lithiumatome und zwei Siliciumatome in der Elementarzelle zu lokalisieren. Wollte man dem gefundenen höheren Lithiumgehalt Rechnung tragen, so müßte man, der späteren Raumgruppendifkussion folgend, eine statistische Besetzung einer achtzähligen Lage oder einer Kombination niedriger-zähliger Lagen in Betracht ziehen. Aus räumlichen Gründen waren diese Möglichkeiten aber auszuschließen.

2. Strukturbestimmung

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurde zunächst die höher symmetrische Raumgruppe Pmmn-D_{2h}¹³ gewählt. Für die Barium- und Siliciumatome (jeweils zwei in der Elementarzelle) war die Besetzung der zweizähligen Punktlagen 2a oder 2b zu erwarten. Diese besitzen spezielle x- und y-Parameter von 0 bzw. 0,5.

Zur Abschätzung des freien z-Parameters wurde eine eindimensionale Pattersonprojektion auf die z-Achse gerechnet, die in der Abb. 27 dargestellt ist. Die Patterson-Maxima ergaben sich für die beiden zweizähligen Punktlagen auf der w-Achse zu w = 2z.

Aus der Pattersonprojektion ließ sich als Koordinate des hohen Maximums, das dem Ba-Ba-Vektor entsprechen sollte, ein Wert von $w = 0.195$ entnehmen. Daraus folgte ein z -Wert für die Ba-Lage zu 0.097 . Daneben trat in der Pattersonprojektion zusätzlich ein niederes Maximum bei $w = 0.4$ auf, das als Ba-Si-Vektor zu interpretieren war. Zur Deutung standen zwei Si-Parameter in Kombination mit der Ba-Lage zur Wahl:

1. $z_{\text{Si}} = 0.5$ ($w_{\text{Ba-Si}} = 0.5 - 0.1 = 0.4$)
2. $z_{\text{Si}} = 0.3$ ($w_{\text{Ba-Si}} = 0.3 - 0.1 = 0.2$; fällt auf das Ba-Ba Maximum.
 $(w_{\text{Ba-Si}} = 0.3 - (-0.1) = 0.4)$

Der allgemeine Verlauf der beobachteten Intensitäten ließ sich nur mit dem 2. Fall widerspruchsfrei vereinbaren.

Die Abb. 28 zeigt eine Projektion der Elektronendichte auf die z -Achse. Mit dieser ließ sich eine erste Verfeinerung der Atomparameter durchführen. Die so erhaltenen Parameter wurden mit programmierten trial-and-error-Zyklen verfeinert.

Es verblieben in der Elementarzelle für die Lithiumatome vier freie Plätze, die durch die vierzählige Lage $4e$ der Raumgruppe beschrieben werden. Durch programmierte trial-and-error-Zyklen wurden auch hier die optimalen Parameter ermittelt.

Insgesamt wurde mit den Parametern aller Atome der Tab. 11 die beste Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden erhalten.

Tab. 11 Atomparameter der Phase BaLi_2Si

2 Ba in 2 (a):	$0, 0, z; 1/2, 1/2, \bar{z}$	mit $z = 0.098$
2 Si in 2 (b):	$0, 1/2, z; 1/2, 0, \bar{z}$	mit $z = 0.302$
4 Li in 4 (c):	$0, y, z; 0, \bar{y}, z;$	
	$1/2, 1/2-y, \bar{z};$	
	$1/2, 1/2+y, \bar{z};$	mit $y = 0.250$
		und $z = 0.598$

Die R-Werte ergaben sich für die $(0kl)$ -Serie zu 0.176 , die $(1kl)$ -Serie zu 0.164 und die $(2kl)$ -Serie zu 0.165 .

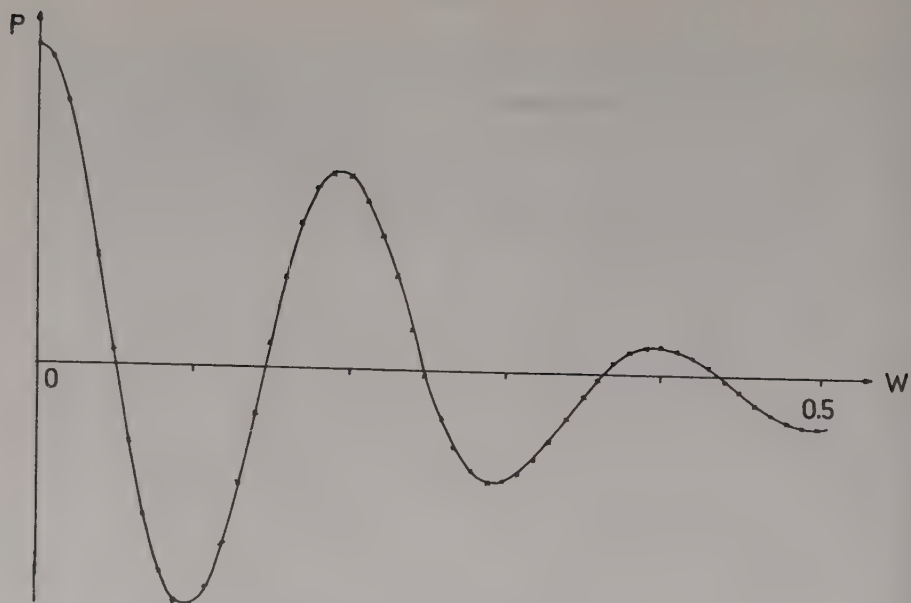


Abb. 27 Pattersonprojektion von BaLi₂Si auf die w-Achse

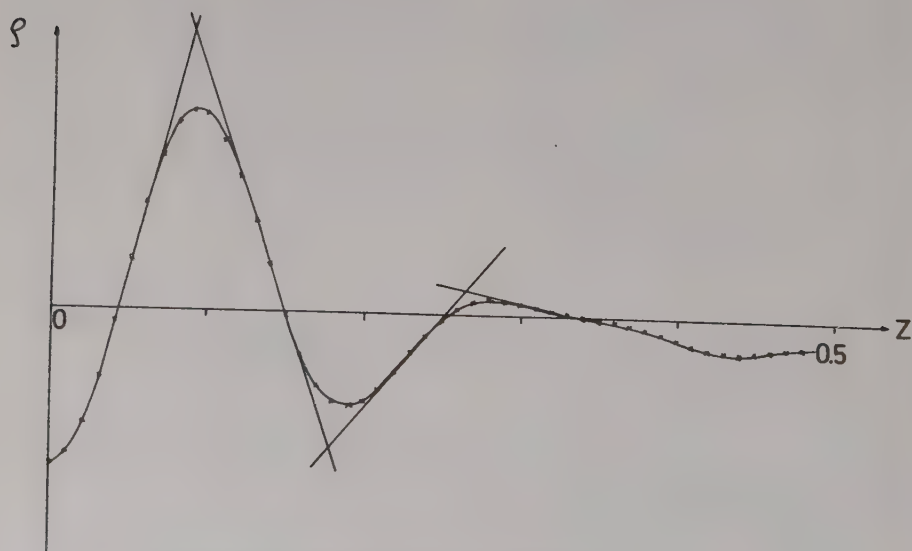


Abb. 28 Fourierprojektion von BaLi₂Si auf die z-Achse

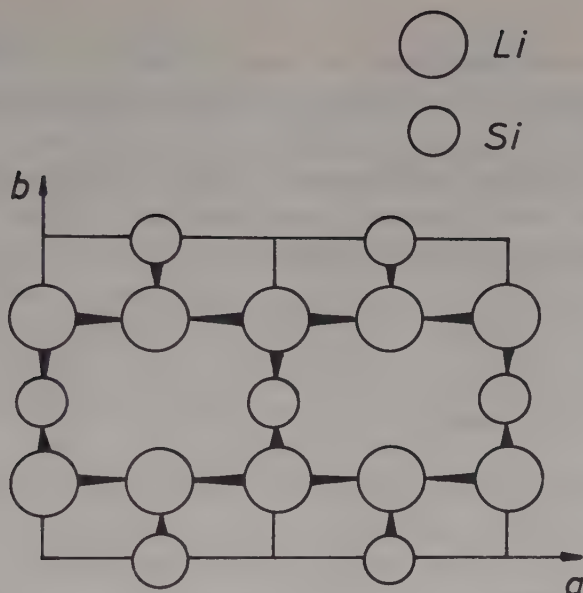


Abb. 29 Das Li-Si-Teilgitter der Phase BaLi_2Si

3. Strukturbeschreibung

Das Gitter der Phase BaLi_2Si besteht danach aus gewellten Schichten von Bariumatomen einerseits und Schichten von Lithium- und Siliciumatomen andererseits. Die Bariumatome bilden eine Doppelschicht, die man zusammenfassend als gewelltes Vierecknetz beschreiben kann. Der Barium-Barium-Abstand beträgt jeweils $4.30 \text{ \AA}$. Die Lithium-Siliciumschichten bestehen aus gewinkelten Ketten von Lithiumatomen (Li-Li-Abstand $2.66 \text{ \AA}$, Winkel jeweils $125^\circ 20'$). Diese Lithiumketten sind durch Siliciumatome verbrückt (Li-Si-Abstand $2.50 \text{ \AA}$, Winkel Li-Si-Li $84^\circ 40'$). Si-Si-Bindungen treten nicht auf. Das Lithium-Siliciumteilgitter ist in Abb. 29 dargestellt.

Die Siliciumatome sind umgeben von vier Bariumatomen (je zwei in den Abständen 3.44 und $3.61 \text{ \AA}$) und sechs Lithiumatomen (vier im Abstand von 2.97 und zwei im Abstand von $2.50 \text{ \AA}$). Die Bariumatome sind umgeben von vier weiteren Bariumatomen (Abstände jeweils $4.30 \text{ \AA}$), vier Siliciumatomen (Abstände 2×3.44 und $2 \times 3.61 \text{ \AA}$) und sechs Lithiumatomen (vier im Abstand von 3.47 und zwei im Abstand von $3.55 \text{ \AA}$).

Die Lithiumatome sind umgeben von vier Ba-Atomen (Abstände $2 \times 3.47 \text{ \AA}$ und $2 \times 3.55 \text{ \AA}$), drei Siliciumatomen (Abstände 2.50 und $2 \times 2.97 \text{ \AA}$) und zwei Lithiumatomen (Abstand jeweils $2.66 \text{ \AA}$).

Formuliert man die Phase BaLi_2Si ionogen, so errechnen sich vier negative Ladungen am Siliciumatom. Das Auftreten von isolierten Siliciumatomen ist daher mit dem Konzept von Zintl, Klemm und Busmann in Einklang.

D. Diskussion

Die in dieser Arbeit untersuchten Phasen sind in Tab. 12 zusammengestellt. Dabei ist jeweils die nach der Konzeption von Zintl, Klemm und Busmann erwartete Bindigkeit der Silicium- bzw. Germaniumatome mit der tatsächlich auftretenden Bindigkeit verglichen.

Es fällt auf, daß allein die Phase BaLi_2Si streng mit diesem Konzept verträglich ist. Eine strenge Übereinstimmung wäre allenfalls noch bei der Phase $\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10}$ zu diskutieren, wenn man hinsichtlich der Verteilung der Lithiumatome bestimmte Anordnungen fordert (siehe Kapitel C). Die Phase $\text{Ca}_{0.9}\text{Li}_{0.13}\text{Ge}_{1.97}$ ist nur noch angenähert mit dem Konzept in Einklang, während die übrigen untersuchten Phasen deutlich davon abweichen.

Die Abweichungen bleiben aber innerhalb gewisser Grenzen. Es liegt daher zunächst nahe, die Konzeption von Zintl, Klemm und Busmann dahingehend zu erweitern, daß für eine bestimmte Bindigkeit der Anionen ein gewisser Bereich der Formalladung zugelassen wird. Mit einer solchen Überlegung steht in Einklang, daß in den Phasen 2-6 (Tab. 12), die mittleren Si-Si bzw. GeGe-Abstände mit fallender Formalladung abnehmen, wie es auf Grund der geringer werdenden elektrostatischen Abstoßung zu erwarten ist. In der Abb. 30 ist dieser Zusammenhang dargestellt. Außer den Phasen 2-6 sind auch die Verbindungen CaSi , CaGe (mit Element-IV-Kettenverbänden, Bindigkeit 2) sowie CaSi_2 (mit gewellten Si-Sechsecknetzen, Bindigkeit 3) in das Diagramm mit aufgenommen worden. Man erkennt, daß in den Phasen mit nur zweibindigen Siliciumatomen (CaSi , Ca_2LiSi_3 und CaLiSi_2 , entsprechend in der Germaniumreihe) der Si-Si-Abstand linear mit der Formalladung abnimmt. Die Phase $\text{Ca}_{1.65}\text{Li}_{1.85}\text{Si}_4$ besitzt von den ternären Phasen die geringste Formalladung und demgemäß auch den kleinsten Si-Si-Abstand. Entsprechend dem Auftreten von zwei- und dreibindigen Siliciumatomen ordnet sie sich aber nicht in den geradlinigen Verlauf ein. Sie zeigt eine Abweichung in Richtung höherer Bindungslängen, wie sie im CaSi_2 mit nur dreibindigen Siliciumatomen vorliegen. Der Verlauf der Geraden zeigt, daß sich mit weiter sinkender Formalladung Si-Si-Abstände ergeben würden, die wesentlich kleiner als im Element sind. Diese aber werden zugunsten dreibindiger Bauprinzipien nicht ausgebildet. Mit steigender Bindigkeit nimmt offenbar der Bindungsabstand zu.

Tab. 12 Zusammenstellung der untersuchten ternären Phasen

Phase	Formalladung am Si(Ge)-Atom	Erwartete Bindigkeit der Si(Ge)-Atome	Tatsächliche Bindigkeit	Bauprinzip des Si(Ge)-Teilgitters
1. $\text{Ca}_{0,9}\text{Li}_{0,13}\text{Ge}_{1,97}$	1 (<1)	3 (>3)	3 (<3)	gewellte Sechsecknetze
2. $\text{Ca}_{1,65}\text{Li}_{1,85}\text{Si}_4$	-1.29	3 und 2 im Verhältnis 3 : 1	3 und 2 im Verhältnis 1 : 3	Kombination von Ketten und Ringen
3. CaLiSi_2	-1.5	3 und 2 im Verhältnis 1 : 1	2	ebene all-trans-Ketten
4. CaLiGe_2				
5. Ca_2LiSi_3	-1.66	3 und 2 im Verhältnis 1 : 2	2	ebene cis-trans-Ketten
6. Ca_2LiGe_3				
7. $\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10}$	-1.8	3 und 2 im Verhältnis 1 : 4	röntgenographisch nicht zu bestimmen 0-3 möglich	(ebene Li-Si-Sechsecknetze)
8. BaLi_2Si	-4	0	0	isolierte Si-Atome

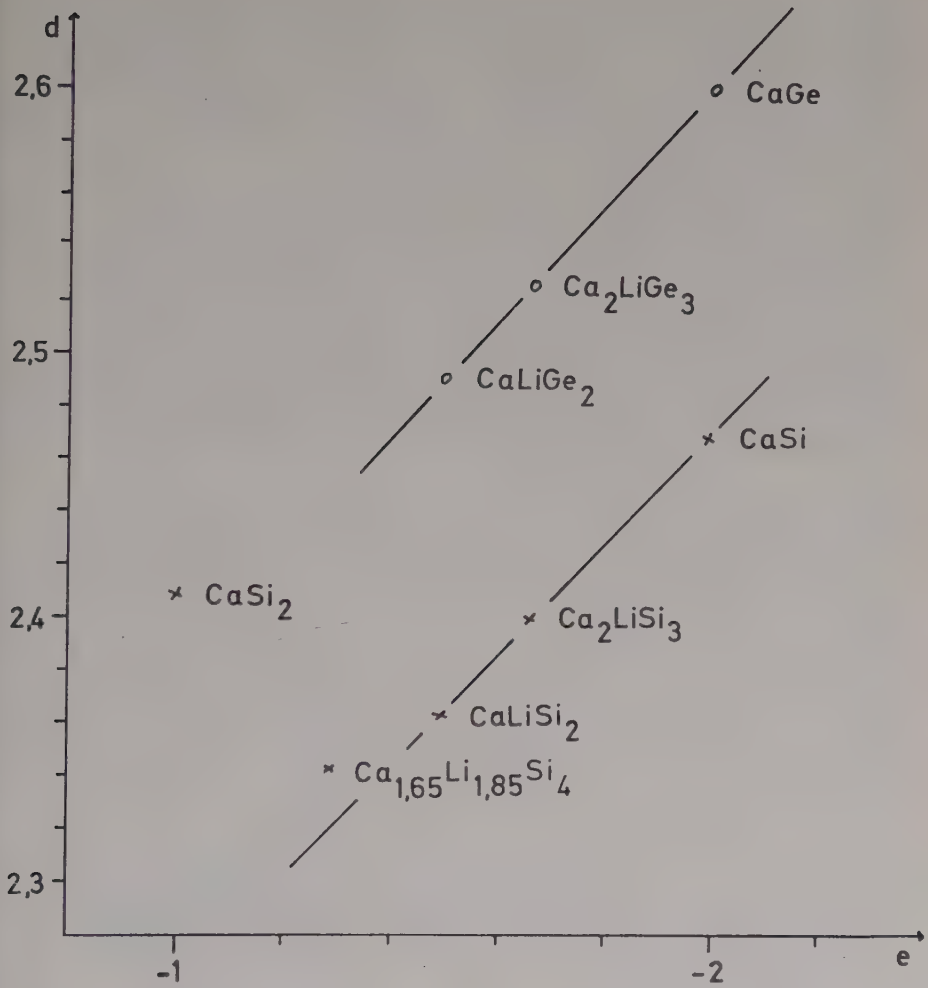


Abb. 30 Zusammenhang zwischen der Formalladung e und Si-Si (Ge-Ge)-Abstand d (Å).

Diesem Zusammenhang zwischen Formalladung und Bindungsabstand entspricht auch die Beobachtung, daß in den Erdalkalisiliciden und -germaniden $\text{BaSi}(\text{Ge})$, $\text{SrSi}(\text{Ge})$ und $\text{CaSi}(\text{Ge})$ (alle mit Element-IV-Kettenverbänden) die Atomabstände in den Ketten mit steigender Elektronegativität, d.h. fallender Donorstärke) des unedleren Legierungspartners abnimmt. Auf denselben Zusammenhang bei den Alkalimonosiliciden und Erdalkalidisiliciden wurde bereits früher hingewiesen (Lit. 8).

Für eine Erweiterung der ZKB-Konzeption spricht weiterhin, daß die berechneten Volumeninkremente für die Silicium- und Germaniumionen der Phasen 1-6 mit der Formalladung ansteigen (Tab. 13). Zur Berechnung wurden die Ioneninkremente von Ca^{2+} und Li^{+} nach Biltz (Lit. 11) und Föppl (Lit. 12) verwendet. Die Abhängigkeit der Volumeninkremente der Siliciumionen von ihrer Formalladung ist bereits früher (Lit. 8) dargestellt worden. In Abb. 31 ist diese Darstellung um die neu aufgefundenen Phasen erweitert worden. Die ternären Silicide fügen sich gut in den allgemeinen Kurvenverlauf ein.

Gegen diese ionogene Deutung können aber schwerwiegende Einwände vorgebracht werden. So wurde in der Literatur (Lit. 13) der oben beschriebene Gang der Atomabstände in den Kettenverbänden der Erdalkalisilicide und -germanide räumlich gedeutet: Da die Silicium- bzw. Germaniumatome jeweils in den Lücken zwischen den Metallatomen sitzen, ist es verständlich, daß beim Übergang von den Bariumatomen zu den kleineren Strontium- und Calciumatomen der Si-Si-(Ge-Ge-)Atomabstand abnimmt. Die Phasen 3-6 (Tab. 12) können nun von ihrer Stöchiometrie her so gedeutet werden, daß im CaSi und CaGe ein Teil der Calciumatome durch die kleineren Lithiumatome ersetzt ist.

Tab. 13 Ioneninkremente der Si(Ge)-Ionen in den untersuchten Phasen [cm^3]

	Formalladung (mittel)	Ioneninkrement (mittel)
a. $\text{Ca}_{1,65}\text{Li}_{1,85}\text{Si}_4$	-1.29	18.9
b. CaLiSi_2	-1.5	19.7
c. Ca_2LiSi_3	-1.67	20.7
d. $\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10}$	-1.8	21.3
e. BaLi_2Si	-4	38.0
f. $\text{Ca}_{0,9}\text{Li}_{0,13}\text{Ge}_{1,97}$	-1	18.3
g. CaLiGe_2	-1.5	21.0
h. Ca_2LiGe_3	-1.67	21.8

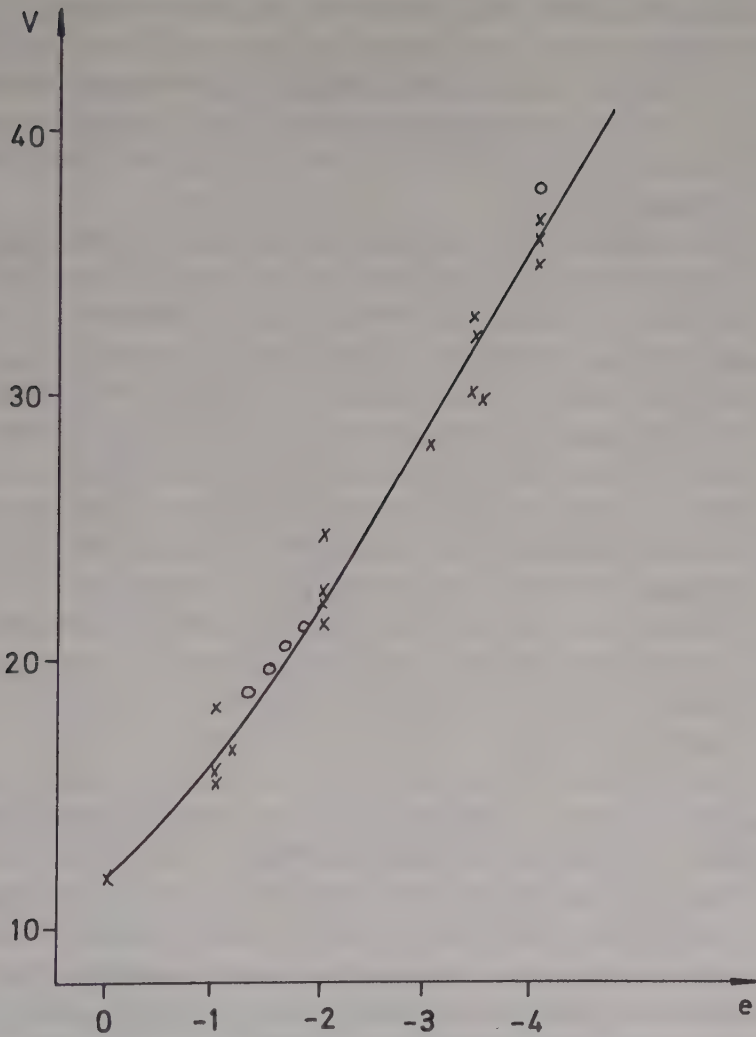


Abb. 31 Ioneninkremente [cm^3] von Si-Ionen in Abhängigkeit von ihrer Ladung e .
Die neu hinzugekommenen Werte sind durch einen kleinen Kreis dargestellt.

Entsprechend werden in den Koordinationspolyedern um die Si(Ge)-Atome - die Koordinationszahl für die Si(Ge)-Atome bezüglich aller Atomsorten beträgt jeweils 9, bezüglich der Metallatome 7 - Calciumatome durch Lithiumatome ersetzt. Die Phase $\text{Ca}_{1,65}\text{Li}_{1,85}\text{Si}_4$ kann mit gewissen Einschränkungen in die Überlegungen mit einbezogen werden. Hier sind die Calciumatome außerdem durch die noch kleineren Siliciumatome vertreten, deren absoluter Anteil - 0,15 Si-Atome gegenüber 6,85 Metallatomen - aber sehr gering ist. ⁺⁾

In Abb. 32 sind die Si-Si-(Ge-Ge)-Atomabstände der Phasen 2-6, CaSi und CaGe gegen die Zahl der Calciumnachbarn in den Si(Ge)-Koordinationspolyedern aufgetragen. Wie erwartet, nimmt der Atomabstand mit fallender Zahl an Calciumatomen ab. Die Abhängigkeit ist ebenso wie bei der Formalladung linear. Die Phase $\text{Ca}_{1,65}\text{Li}_{1,85}\text{Si}_4$ fügt sich hier in den linearen Verlauf ein. Man könnte einwenden, daß bei den Phasen 3-6 eine lineare Abhängigkeit der Bindungsabstände von der Formalladung von vorneherein auch eine lineare Abhängigkeit von der Zahl der Calciumatome einschließen sollte; eine Änderung der Formalladung und der Zahl der Calciumatome in den Koordinationspolyedern sind ja jeweils durch formalen Austausch Calcium gegen Lithium im CaSi(Ge) bedingt. Aus unten genannten Gründen ist aber der Austausch in den Koordinationspolyedern kleiner als dem stöchiometrischen Austausch entspricht. So beträgt das Atomverhältnis Calcium zu Lithium in der Phase Ca_2LiSi_3 2 : 1, in den Koordinationspolyedern aber 3,2 : 1, für CaLiSi_2 sind die entsprechenden Verhältnisse 1 : 1 gegen 1,8 : 1 (siehe weiter unten).

Auch gegen das beobachtete Ansteigen der Siliciumioneninkremente mit der Formalladung (Abb. 31 und Tab. 13) können Einwände erhoben werden. Diese Ioneninkremente errechnen sich aus der Differenz von Molvolumen und Inkrement der betreffenden Metallionen. Geht man davon aus, daß die Phasen von ihren physikalischen Eigenschaften her mit Sicherheit keine echten Salze sind, die Inkremente für die Metalle damit sicherlich zu niedrig angesetzt sind, so ist von vorneherein verständlich, daß das Volumeninkrement der Siliciumionen größer ist als das der Siliciumatome. Das Ansteigen der Volumeninkremente mit der Formalladung bei den binären Siliciden kann damit erklärt werden, daß mit steigendem Metall-Siliciumverhältnis der Volumenfehler pro Siliciumatom größer wird. Bei den behandelten ternären Siliciden ist ähnliches zu

⁺⁾ Dem hierdurch hervorgerufenen kleinen Fehler wirkt entgegen, daß der Raum für die Lithiumatome auf der Lage mit statistischer Ca/Li-Besetzung etwas größer ist als auf den übrigen Lithiumlagen der betrachteten Phasen (siehe Kap. C).

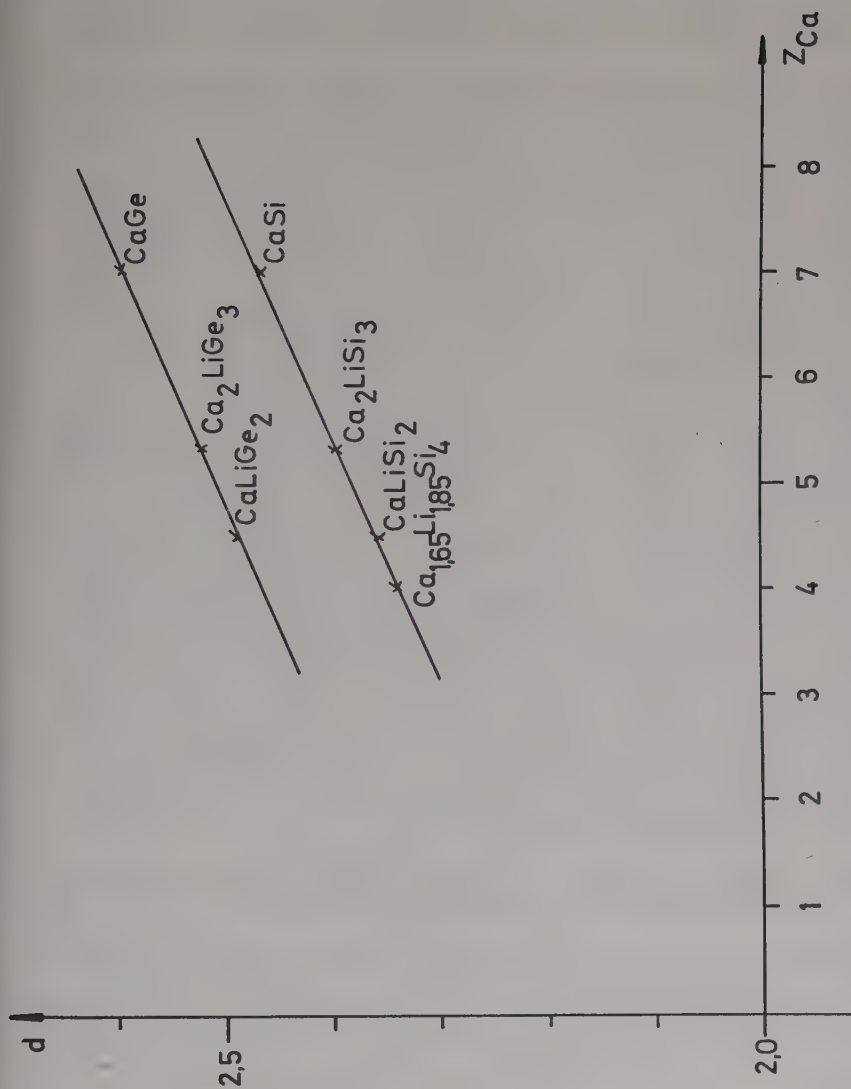


Abb. 32 Abhängigkeit der Si-Si(Ge-Ge)-Abstände d (Å) von der Zahl der Calciumatome Z_{Ca} in den Koordinationspolyedern um die Silicium(Germanium)-Atome

diskutieren. Z.B. ist die Differenz der Inkremente von Metallatom und Ion bei Calcium mit 19,5 größer als bei Lithium (10 cm^3). Daher muß mit steigendem Calciumgehalt auch der Fehler größer werden und damit auch das Volumeninkrement der Siliciumionen.

Einen anderen Weg zur Bestimmung von Volumeninkrementen in intermetallischen Phasen, der von weniger Voraussetzungen ausgeht, hat schon Biltz im Jahre 1934 beschrieben. Er hat die Stöchiometrie dieser Phasen auf die Formel AB_x reduziert (A ist im allgemeinen der elektropositivere Partner) und das Molvolumen dieser Phasen gegen die Zahl der B-Atome pro Formeleinheit aufgetragen. Dabei wurde gefunden, daß bei genügend großem x (in den dargestellten Fällen (Lit. 11) etwa ab 0,5-1) das Molvolumen linear mit x ansteigt. Demnach setzt sich das Molvolumen intermetallischer Phasen in einem weiten Bereich der Zusammensetzung additiv aus konstanten "metallischen Volumeninkrementen" der betreffenden Metalle zusammen. Aus der Steigung der erhaltenen Geraden läßt sich das Volumeninkrement des Partners B entnehmen. Das Volumeninkrement der Atomsorte A erhält man durch Extrapolation auf $x = 0$. Der extrapolierte Wert für A ist besonders bei intermetallischen Phasen mit hohem polaren Bindungsanteil kleiner als das Molvolumen von A. Daher kann die Kurve bei kleinen Werten von x nicht mehr geradlinig abfallen, sondern steigt gegen $x = 0$ zum Atomvolumen des reinen Metalls wieder an. Die Aussagen dieser Untersuchungen stehen im Widerspruch zu den Vorstellungen von Klemm und Busmann. Erstens sind die erhaltenen Volumeninkremente für die elektropositiveren Metalle zwar kleiner als die Atomvolumina, aber wesentlich größer als die betreffenden Ioneninkremente (Tab. 14). Zweitens sind die erhaltenen Volumeninkremente der elektronegativeren Partner ebenfalls kleiner oder höchstens gleich groß wie die Molvolumina der reinen Metalle.

Tab. 14 Vergleich der Atomvolumina, metallischer Volumeninkremente und Ioneninkremente [cm^3] einiger elektropositiver Metalle (Lit. 11)

Atomart	Li	Na	K	Rb	Cs	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Atomvol.	12,6	22,8	43,4	53,1	65,9	4,8	13,8	25,6	33,2	37
Met. Vol.	8,1-9	17	25	29,2	33,0	4,6	13,0	18,5	23,5	29,5
Ioneninkr.	3 (12)	6,5	16	20	26	0	2	6,5	11	16

Drittens beinhaltet der geradlinige Verlauf, daß das Volumeninkrement des elektronegativeren Partners B in einem weiten Bereich der Zusammensetzung konstant bleibt, also nicht mit fallender Formalladung abnimmt. Systematische Untersuchungen dieser

Art sind aber nur für Verbindungen von echten Metallen untereinander durchgeführt worden (einschl. der Element-IV-Atome Blei und Zinn). Im Zusammenhang mit den gefundenen Abweichungen von der ZKB-Konzeption schien es interessant, dieselben Betrachtungen für die Lithium- und Erdalkalisilicide und -germanide anzustellen. Dabei ist aber einschränkend zu sagen, daß bei diesen Phasen nur x-Parameter bis maximal 2 gefunden werden, bei den Lithiumsiliciden sogar nur bis 0,5. Außerdem sind in den zu betrachtenden binären Systemen vergleichsweise nur wenig Phasen analytisch und strukturell charakterisiert. Davon sind wiederum einige zur Volumenbetrachtung nicht geeignet. Diese enthalten entweder Leerstellen (z.B. Sr_4Si_7 und Li_2Si) oder sie enthalten Si_4 - bzw. Ge_4 -Tetraedergruppen, die zu besonders hohen Volumeninkrementen führen (Lit. 8). Aus diesem Grunde konnten hier nur die Calciumsilicide und -germanide, die Strontiumsilicide und Lithiumgermanide sinnvoll diskutiert werden. Für diese Phasen, reduziert auf die Formel AB_x (A = unedles Metall, B = Si, Ge) sind in Abb. 33 die Molvolumina gegen den Parameter x aufgetragen ⁺). Bei den Lithiumgermaniden zeigt sich auch bei sehr kleinem x noch ein angenähert linearer Verlauf. Der extrapolierte Wert für Lithium stimmt mit $9,2 \text{ cm}^3$ gut mit dem Biltzschen Werten ($8,1\text{--}9 \text{ cm}^3$) überein. Bei den Strontiumsiliciden ist bereits bei $x = 0,6$ (Sr_5Si_3) ein deutliches Abweichen von der Linearität zu höheren Molvolumina zu erkennen. Die drei übrigen Meßpunkte liegen angenähert auf einer Geraden. (Der Kurvenpunkt des hypothetischen $\text{SrSi}_{1,33} = \text{Sr}_3\text{Si}_4$ wurde durch lineare Korrektur des Molvolumens der Phase $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{2,5}\text{Si}_2$ mit Hilfe der Volumendifferenzen von SrSi und CaSi bzw. SrSi_2 und CaSi_2 erhalten.) Der extrapolierte Wert für Strontium beträgt $24,5 \text{ cm}^3$, ebenfalls in Übereinstimmung mit dem Biltzschen Wert ($23,5 \text{ cm}^3$). Der Kurvenverlauf bei den Calciumsiliciden und -germaniden ist ähnlich dem der Strontiumsilicide. Der gezeichnete lineare Verlauf ab $x = 1$ wäre allerdings erst noch mit wenigstens einem weiteren Meßpunkt zu beweisen. Die Tatsache, daß die gezeichnete Gerade der Calciumsilicide angenähert parallel zu der Geraden der Strontiumsilicide verläuft, ebenso die Gerade der Calciumgermanide angenähert parallel zu der Geraden der Lithiumgermanide ist, spricht aber sehr dafür. Die extrapolierten Werte für Calcium, $18,6$ in der Silicidreihe, $18,1 \text{ cm}^3$ in der Germanidreihe, stimmen recht gut miteinander überein. Der Biltzsche Wert für Calcium beträgt $18,5 \text{ cm}^3$

⁺) Die Molvolumina sind nicht wie bei Biltz auf $T = 0^\circ\text{K}$ extrapoliert. Mit der Grüneisen'schen Regel läßt sich abschätzen, daß der dadurch hervorgerufene Fehler nur 1,5–2,5% nach zu hohen Werten beträgt.

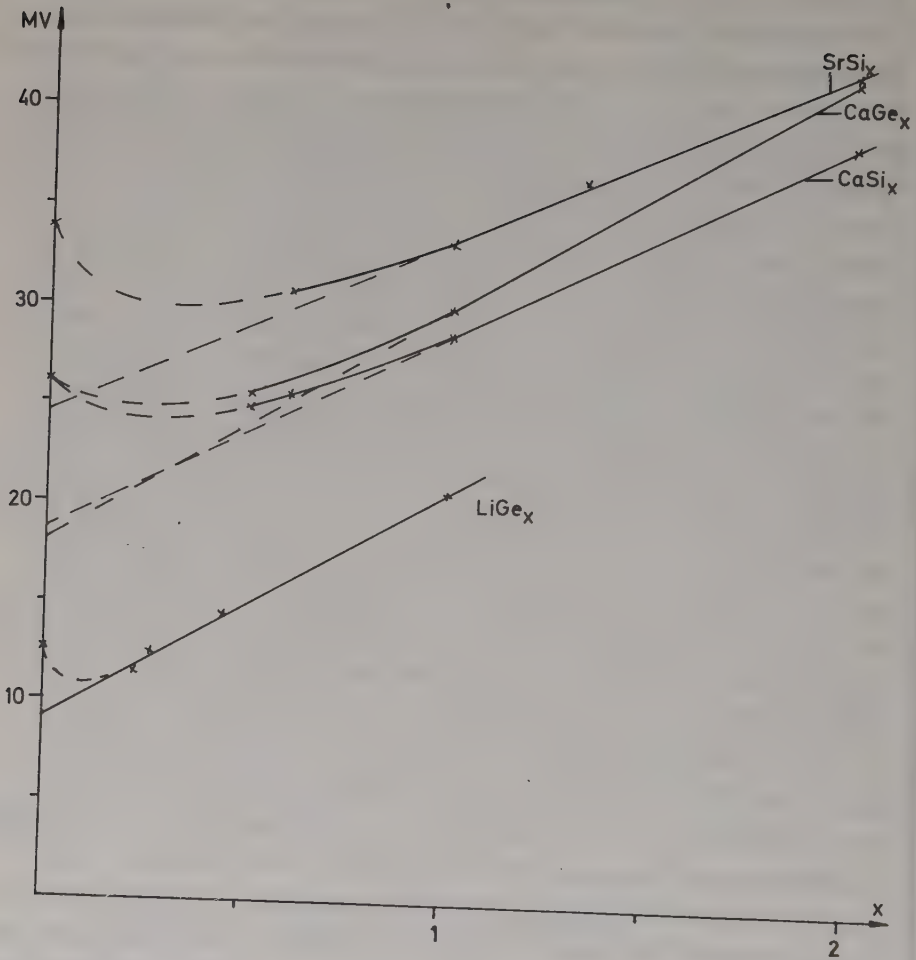


Abb. 33 Abhängigkeit des Molvolumens MV [cm^3] einiger Phasen $\text{ASi}_x(\text{Ge}_x)$ ($A = \text{Li}, \text{Ca}, \text{Sr}$) vom Parameter x .

Demnach fügen sich die betrachteten Silicide und Germanide durchaus in die Biltzschen Vorstellungen ein, wenn auch insbesondere hinsichtlich der quantitativen Aussagen eine höhere Zahl von Meßpunkten wünschenswert wäre.

Aus der Steigung der Geraden errechnen sich die Volumeninkremente im Mittel für Silicium zu 9.0 cm^3 (Atomvolumen 12.0 cm^3) und für Germanium zu 11.5 cm^3 (Atomvolumen 13.6 cm^3). Nach dieser Berechnung ist also auch für Si und Ge eine starke Kontraktion festzustellen. Dies dürfte zumindest zum Teil auf die dichtere Packung dieser Elemente in den intermetallischen Phasen ($Kz \sim 9$) gegenüber der weiträumigen Anordnung im Element zurückzuführen sein (Vergleichsweise: Sn(weiß) Molvolumen 16.0 cm^3 , Sn(grau) 20.5 cm^3).

Die Prüfung auf Volumenadditivität läßt sich in abgewandelter Form auch bei den ternären Phasen 3-6 durchführen. In Abb. 34 ist das Molvolumen dieser Phasen $\text{Li}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Si}(\text{Ge})$ gegen den Parameter x aufgetragen. Die Meßpunkte liegen angenähert auf Geraden. Aus der Steigung der beiden Geraden läßt sich die Differenz der Volumeninkremente von Calcium und Lithium bestimmen. Diese beträgt im Mittel 8.7 cm^3 und kommt dem Wert nahe, der sich aus den binären Siliciden und Germaniden berechnen läßt (siehe oben): 9.2 cm^3 .

Nach diesen Betrachtungen weisen die bei den ternären Phasen gefundenen Abweichungen eher auf die prinzipiellen Schwächen des extrem ionogenen Konzepts hin. Zur Deutung der Abweichungen schien es sinnvoll, zunächst einmal die Gültigkeit des ZKB-Konzepts bei den binären Phasen genauer zu überprüfen. In Tab. 15 sind die strukturell geklärten Verbindungen der Elemente der 1. und 2. Hauptgruppe des PSE mit den Elementen der 4. Hauptgruppe zusammengestellt. Dabei sind alle Phasen weggelassen worden, bei denen das Atomverhältnis entweder sehr groß oder sehr klein ist und in denen nach den gefundenen Strukturprinzipien der Bindungszustand der Mehrheitskomponente überwiegt. Tab. 15 zeigt, daß die Strukturprinzipien und Stöchiometrien bei den Siliciden und Germaniden der höheren Alkali- und Erdalkalimetalle mit der ZKB-Konzeption verträglich sind. Es ist nur eine Ausnahme bekannt: Sr_4Si_7 , wobei hier die Abweichung sehr geringfügig ist. Bei den entsprechenden Stanniden und Plumbiden dagegen werden häufiger Abweichungen beobachtet ⁺⁾ . Die Lithiumsilicide und -germanide sind nur in wenigen

⁺⁾ Die Stannide sind strukturell wenig untersucht. Weitere analytisch charakterisierte Phasen sind CaSn_3 , SrSn_3 und BaSn_3 , die sich von ihrer Stöchiometrie her an strukturell gesicherte Plumbide anschließen, so daß für die Stannide ein ähnliches Verhalten wie bei den Plumbiden zu erwarten ist.

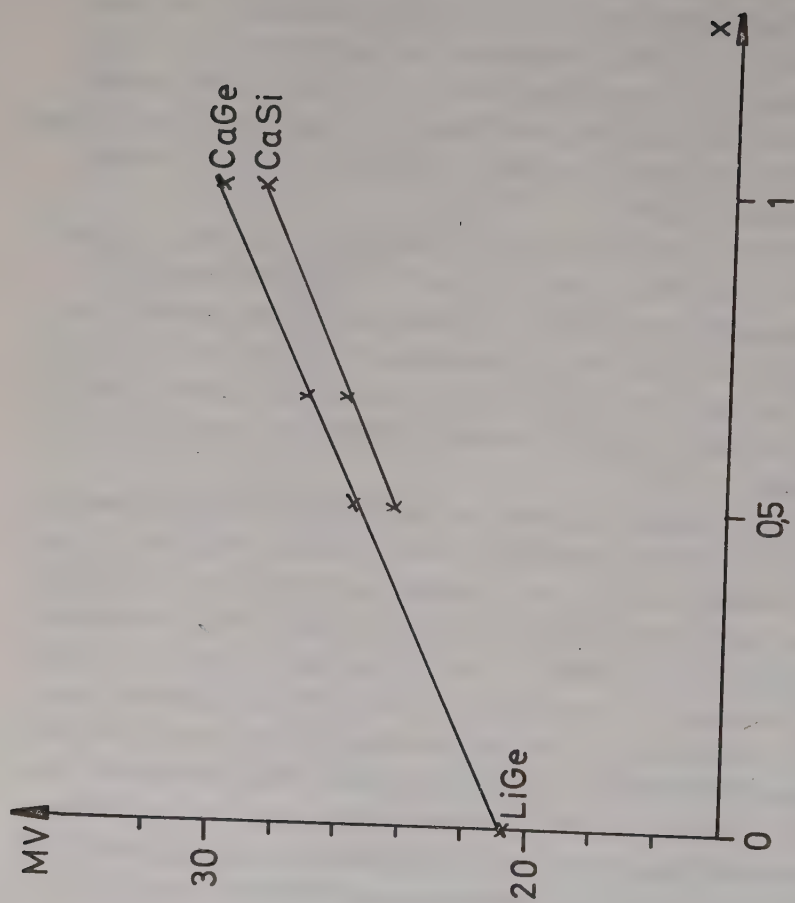


Abb. 34 Abhängigkeit des Molvolumens MV [cm^3] der Phasen $\text{Li}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Si}(\text{Ge})$ vom Parameter x

Tab. 15 Die strukturell geklärten Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle mit den Elementen der 4. Hauptgruppe des PSE.
Phasen mit sehr großem und sehr kleinem Atomverhältnis sind nicht berücksichtigt. Ausnahmen vom ZKB-Konzept sind mit einem (-) versehen

Li ₂ Si	(3)	LiGe	(34)	Li ₂₂ Sn ₅ (-)	(18)	Li ₁₀ Pb ₃ (-)	(55)
Li ₁₀ Si ₃ (-)	(16)	Li ₉ Ge ₄ (-)	(35)			LiPb	(-) (37)
Li ₇ Si ₂	(2)	Li ₁₅ Ge ₄ (-)	(36)			Li ₈ Pb ₃	(-) (37)
Li ₂₂ Si ₅ (-)	(17)	Li ₂₂ Ge ₅ (-)	(36)			Li ₃ Pb	(-) (37)
						Li ₇ Pb ₂	(-) (38)
						Li ₂₂ Pb ₅	(-) (39)
NaSi	(18)	NaGe	(17)	NaSn	(40)	NaPb	(42)
				Na ₁₅ Sn ₄ (-)	(41)	Na ₁₅ Pb ₄ (-)	(41)
KSi	(20)	KGe	(20)	KSn	(40)	KPb	(40)
						KPb ₂	(-) (43)
RbSi	(20)	RbGe	(20)	RbSn	(40)	RbPb	(40)
CsSi	(20)	CsGe	(20)	CsSn	(40)	CsPb	(40)
Mg ₂ Si	(22)	Mg ₂ Ge	(44)	Mg ₂ Sn	(44)	Mg ₂ Pb	(44)
Ca ₂ Si	(5)	CaGe	(45)	Ca ₂ Sn	(47)	Ca ₂ Pb	(47)
Ca ₅ Si ₃	(25)	CaGe ₂	(46)	CaSn	(45)	Ca ₅ Pb ₃ (-)	(48)
CaSi	(24)	Ca ₂ Ge	(5)			CaPb ₃	(-) (49)
CaSi ₂	(23)						
Sr ₅ Si ₃	(29)	SrGe	(50)	SrSn	(52)	SrPb ₃	(-) (49)
Sr ₄ Si ₇ (-)	(27)	SrGe ₂	(51)				
SrSi	(28)						
SrSi ₂	(26)						
Ba ₅ Si ₃	(33)	BaGe	(53)	BaSn	(13)	BaPb	(54)
BaSi	(32)	BaGe ₂	(51)				
Ba ₃ Si ₄	(31)						
BaSi ₂	(30)						

Fällen mit dem ZKB-Konzept verträglich. Bei den Lithiumstanniden und -plumbiden ist überhaupt keine Übereinstimmung mehr vorhanden. Vom Magnesium, das im Periodensystem zum Lithium in einer Schrägbeziehung steht, ist mit den Elementen der 4. Gruppe nur jeweils eine Verbindung bekannt, die vom Bauprinzip her (jeweils anti- CaF_2 -Typ) mit der ZKB-Konzeption in Einklang steht. Für diese Phasen läßt sich aber auch eine Deutung nach der Brillouin-Zonen-Theorie geben (Lit. 14). Leitfähigkeitsmessungen an Mg_2Sn und Mg_2Pb ergaben, daß Mg_2Sn ein Halbleiter ist, während Mg_2Pb metallische Leitfähigkeit besitzt. Damit wird auch hier die Grenze des ionogenen Konzepts deutlich. Es läßt sich demnach bei den betrachteten Systemen ein Zusammenhang zwischen der Stellung im Periodensystem und der Tendenz zur Abweichung vom ZKB-Konzept aufzeigen. Diese Tendenz steigt mit fallender Donorstärke des unedlen Metalls und sie steigt mit fallender Akzeptorstärke des Element(IV)-Atoms. In beiden Fällen geht der polare Charakter der Bindung in diesen Phasen zurück und es werden andere Bindungsarten dominierend. Für eine überwiegend metallische Bindung einerseits spricht die Ausbildung von Messingstrukturen in vielen Lithium-Element(IV)-Verbindungen (z.B. $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{10}\text{Si}_3$). Die VEC in diesen Phasen ist in guter Übereinstimmung mit den Regeln von Hume-Rothery.

Andererseits ist bekannt, daß in den Verbindungen des Lithiums mit stark elektronegativen Elementen (z.B. im LiCl) bereits ein starker kovalenter Bindungsanteil auftritt. In den intermetallischen Phasen des Lithiums mit den wesentlich weniger elektronegativen Element(IV)-Atomen dürften somit umso mehr gerichtete Wechselwirkungen zu diskutieren sein. Hinweise für kovalente Bindungsanteile finden sich bei den hier untersuchten ternären Phasen, vor allem beim $\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10}$ (AlB_2 -Typ). In dieser Phase ist ein zweidimensional unendlicher Sechseckverband ausgebildet, der zu 10/14 aus Siliciumatomen und 4/14 aus Lithiumatomen gebildet wird. Die Li-Si-Atomabstände sind mit $2.46 \text{ \AA}$ außerordentlich kurz. Auf jedes Atom des Li-Si-Schichtverbandes treffen $(4 + 4 \times 10) : 14 = 3.14$ Valenzelektronen. Der Li-Si-Verband kann demnach als angenähert isoelektronisch zu den kovalenten Bor-Sechsecknetzen in vielen Boriden angesehen werden. Eine entsprechende Deutung für eine Reihe von Phasen $\text{R}(\text{X},\text{Y})_2$ im AlB_2 -Typ ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ und Seltenes Erdmetall, $\text{X} = \text{Cu}, \text{Zn}$ und $\text{Y} = \text{Si}, \text{Ge}$) haben bereits Rieger und Parthe gegeben. Sie haben bei der Untersuchung dieser Phasen beträchtliche Phasenbreiten gefunden und mußten daher an Stelle einer bestimmten Valenzelektronenkonzentration (nämlich 3 pro X,Y-Atom) einen Bereich der Valenzelektronenkonzentration zulassen (Lit. 15). Es bleibt offen, ob die Phase $\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10}$, ebenso wie die in diesem

Arbeitskreis charakterisierte Phase BaLiSi eine Phasenbreite besitzt. Ebenso kann bei der Phase $\text{Ca}_{0,9}\text{Li}_{0,13}\text{Ge}_{1,97}$ für solche kovalente Bindungen argumentiert werden. In diesen Phasen sind in die gewellten Ge-Sechsecknetze statistisch Lithiumatome eingebaut. In der Phase BaLi_2Si liegen Li-Li-Ketten vor mit sehr kurzen Li-Li-Atomabständen ($2,66 \text{ \AA}$). Die Lithiumketten sind durch Siliciumatome miteinander verbrückt, wobei auch hier die Li-Si-Atomabstände mit $2,50 \text{ \AA}$ recht kurz sind. Es entsteht dadurch ein zweidimensionaler Schichtverband gebildet aus Li-Si-Achtringen.

Bei den übrigen ternären Siliciden sind die Lithiumsiliciumteigitter wesentlich komplizierter gebaut. Entsprechend ist hier eine Deutung über einfache kovalente Bindungen nicht möglich, sondern man müßte Wechselwirkungen nach Art einer Mehrzentrenbindung postulieren, für die entsprechend der geringeren Bindungsstärke keine besonders kurzen Bindungsabstände zu erwarten sind. In diesem Zusammenhang verdient die vorerwähnte Tatsache hervorgehoben zu werden, daß in den Siliciumkoordinationspolyedern der Phase $\text{Ca}_2\text{LiSi}_3(\text{Ge}_3)$ und $\text{CaLiSi}_2(\text{Ge}_2)$ (ähnliches gilt auch für die Phase $\text{Ca}_{1,65}\text{Li}_{1,85}\text{Si}_4$) der Ca-Li-Austausch bezogen auf die Phase $\text{CaSi}(\text{Ge})$ stets kleiner ist als der Stöchiometrie entspricht. Dies kommt dadurch zustande, daß diejenigen Calciumatome der Koordinationspolyeder um die Si(Ge)-Atome bevorzugt durch Lithium ausgetauscht werden, die in der Ebene liegen, die durch die Si-Si(Ge-Ge)-Zickzackketten definiert wird. Besonders einfach läßt sich das bei der Phase CaLiSi_2 zeigen. Denkt man sich in Abb. 13 die Lithiumatome durch Calciumatome ersetzt, erhält man mit geringer Verzerrung die Siliciumkette mit den benachbarten Metallatomen, wie sie im CaSi vorliegt. Im CaSi gehören alle Metallatome einer Lage an, sind also kristallographisch gleich. Im CaLiSi_2 sitzen die Lithium- und Calciumatome jeweils auf verschiedenen Lagen. Die Si-Si-Ketten sind hier bezüglich der Metallatome und bezüglich der Nachbarketten so angeordnet, daß jeweils nur die Lithiumatome die in Abb. 13 weiß gezeichneten Metallplätze einnehmen. Die Lithiumatome nehmen damit offensichtlich bevorzugt diejenigen Positionen ein, in denen auf Grund der geometrischen Anordnung gerichtete Li-Si-Wechselwirkungen möglich sind. Auf diese Weise werden Teile eines Li-Si-Sechsecknetzes verwirklicht, wie es auch im $\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10}$ vorliegt.

Ganz ähnlich verhält es sich bei den Phasen $\text{Ca}_2\text{LiSi}_3(\text{Ge}_3)$ und $\text{Ca}_{1,65}\text{Li}_{1,85}\text{Si}_4$. Die Annahme kovalenter Li-Si-Wechselwirkungen steht auch in Einklang mit der Tatsache, daß in den Phasen 2-6 die Bindigkeit der Si-Atome bezüglich gleichnamiger Nachbarn kleiner ist als die nach der Konzeption von ZKB berechnete.

E. Anhang I

I. Experimentelle Methoden zur Darstellung und Charakterisierung der ternären Phasen

1. Allgemeines zur Darstellung lithiumhaltiger Legierungen

Bei der Darstellung von lithiumhaltigen Legierungen ist die Auswahl eines geeigneten Gefäßmaterials besonders problematisch. Nach E. Zintl und G. Woltersdorf werden oxidkeramische Werkstoffe von lithiumhaltigen Schmelzen zerstört (Lit. 7). Daher verwendeten die genannten Autoren für ihre Untersuchungen z.B. im Li-Al-System oxidkeramische Tiegel, die mit einer Schicht von LiF ausgekleidet waren. Der Schmelzpunkt des LiF beträgt 840°C und ist damit zu niedrig für die vorliegenden Untersuchungen. Es wurde daher versucht, das höher schmelzende NaF (Smp. 990°C) als Schutzschicht zu verwenden. Derart präparierte Tiegel wurden aber ebenfalls zerstört.

Bei früheren Untersuchungen binärer Lithiumsilicide und -germanide wurden mit gutem Erfolg Eisentiegel verwendet. Zur Darstellung der ternären Silicide und Germanide sind aber höhere Reaktionstemperaturen als bei jenen notwendig ($> 800^{\circ}\text{C}$), wobei mit steigender Temperatur Silicium und Germanium in zunehmendem Maße mit dem Tiegelmateriale unter Bildung von Eisensiliciden und -germaniden reagieren.

Die Eisensilicide bilden einen festen Belag an der Tiegelwandung aus, während die Schmelzen - wie maßanalytische Untersuchungen und Mikrosondenmessungen zeigten - kein Eisen aufnehmen. Zur Darstellung der ternären Silicide konnten daher Eisentiegel verwendet werden. Dabei wurde in Kauf genommen, daß der erhaltene Regulus stets siliciumärmer war als das Ausgangsgemenge. Zur Präparation definierter Phasen mußten Reaktionstemperatur und Reaktionszeit genau eingehalten werden.

Bei den ternären Germaniden waren die Ergebnisse mit Eisentiegeln weniger befriedigend. Die Eisengermanide besitzen tiefere Schmelzpunkte als die Eisensilicide und bilden daher keine feste Schutzschicht zwischen Schmelze und Tiegelmateriale aus.

Bei der maßanalytischen Untersuchung von Regulusbruchstücken wurde stets ein merklicher Gehalt an Eisen festgestellt. Dagegen wurde bei Mikrosondenmessungen an Einkristallen der gebildeten ternären Germanide keinerlei Verunreinigung durch Eisen gefunden. Für Schmelzversuche standen außerdem Tantaltiegel zur Verfügung, die sich als sehr gut verwendbar erwiesen, da sie bei Temperaturen von $1000-1100^{\circ}\text{C}$ nur wenig angegriffen wurden.

2. Allgemeines zur Darstellung der ternären Phasen

Über die Eigenschaften der zu untersuchenden Dreistoffsysteme war bis zum Beginn dieser Arbeit noch nichts bekannt. Da es außerdem für die Zusammensetzung von intermetallischen Phasen keine allgemein anwendbaren Stöchiometrieregeln gibt, konnten die ternären Phasen nicht gezielt dargestellt werden.

Greift man in einem Dreistoffsystem einen beliebigen Punkt heraus und kühlt eine Schmelze dieser Zusammensetzung ab, so werden im allgemeinen mehrere feste Phasen nacheinander oder nebeneinander abgeschieden. Die Trennung solcher Phasengemenge ist nur in Sonderfällen möglich. Gelingt es aber, gut kristallisierte Präparate darzustellen und die entstandenen Phasen unter der Stereolupe nach ihrer Kristallform zu unterscheiden, so lassen sich durch die Analyse solcher ausgelesener Kristalle die in diesem System existierenden Phasen fassen. Andernfalls muß man versuchen, die einmal aufgefundenen Phasen durch Variation der Stöchiometrie des Ausgangsgemenges rein darzustellen.

3. Ausgangssubstanzen

Die Darstellung der ternären Phasen aus den Elementen erwies sich nicht als zweckmäßig, da Silicium und Germanium nur sehr langsam und nur bei relativ hohen Temperaturen vollständig mit den Alkali- und Erdalkalimetallen reagieren. Dadurch wird das Gefäßmaterial stark beansprucht (siehe unter 1.). Unter wesentlich milderen Bedingungen lassen sich dagegen die binären Erdalkalisilicide und -germanide mit den binären Lithiumsiliciden und -germaniden oder Lithium zu ternären Phasen umsetzen. Im einzelnen wurden folgende Ausgangssubstanzen verwendet:

- a) BaSi , dargestellt nach Literaturvorschrift (8)
- b) SrSi , " " " (8)
- c) CaSi_2 , technisch rein, durch elementares Silicium und geringe Mengen Eisen verunreinigt (Fa. Schuchardt)
- d) CaGe_2 , dargestellt nach Literaturvorschrift (8)
- e) Li_2Si , " " " (9)
- f) Lithium, 99 Gew. % (Merck & Co)

Für die Darstellung der Phasen unter a-e wurden folgende Präparate verwendet:

Lithium,	99 Gew. %	
Calcium,	99,8 Gew. %	(Schuchardt)
Strontium,	99 Gew. %	"
Barium,	99 Gew. %	"
Silicium,	99,7 Gew. %	"
Germanium,	99,99 Gew. %	(Otavi)

4. Praktische Durchführung der Schmelzversuche und Untersuchung der Reaktionsprodukte

a. Versuchsdurchführung

Die jeweiligen Ausgangssubstanzen wurden in einen Eisentiegel (gegebenenfalls wurde ein Innentiegel aus Tantal verwendet) gegeben und die darüberstehende Luft durch Argon verdrängt. Danach wurde ein Eisendeckel, der mit einer eisernen Kapillare versehen war, aufgeschweißt. Zur Vermeidung stärkerer Oxidation wurde das untere Ende des Tiegels während des Zuschweißens mit Wasser gekühlt. Anschließend wurde der Tiegel mit Argon gespült und die eiserne Kapillare abgeschweißt. Die Proben wurden bei unterschiedlichen Reaktionszeiten auf 800-1100°C aufgeheizt. Dabei erwies es sich in einigen Fällen als nützlich, die Tiegel während der Reaktion zu schütteln.

Die Reaktionsprodukte wurden unter einer Stereolupe auf ihre Beschaffenheit untersucht. Von Regulusproben und verrienen Einkristallen wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen angefertigt. Durch Vergleich mit Pulveraufnahmen der binären Silicide und Germanide wurde gegebenenfalls das Auftreten neuer Phasen festgestellt.

b. Analyse

Zur Analyse der entstandenen Phasen (mit Ausnahme von BaLi_2Si) wurden Einkristalle ausgelesen und in Salzsäure gelöst. Die gebildete Kieselsäure bzw. das Germaniumhydroxid wurden abgetrennt und im Filtrat das Erdalkalimetall komplexometrisch, das Lithium flammenphotometrisch bestimmt. Da Silicium und Germanium während des Lösens flüchtige Wasserstoffverbindungen bilden, die zum Teil entweichen, wurden die Silicium- und Germaniumwerte aus der Differenz zur Einwaage bestimmt. Zur Analyse von BaLi_2Si wurden Regulusbruchstücke in Wasser gelöst. Nach dem Abbrauchen der gebildeten Kieselsäure mit Flußsäure/Schwefelsäure wurden BaSO_4 und Li_2SO_4 zunächst

gemeinsam, dann nach Herauslösen des Li_2SO_4 getrennt ausgewogen. Der Siliciumwert wurde auch hier aus der Differenz zur Einwaage bestimmt.

c. Dichtebestimmung

Bei Dichten unterhalb 3.3 g/cm^3 wurde die Dichtebestimmung an Einkristallen nach der Schwebemethode durchgeführt. Die verwendeten Flüssigkeiten CH_2I_2 , CH_2Br_2 , Toluol wurden vorher über CaCl_2 getrocknet. Die Methylendihalogenide wurden außerdem durch Schütteln mit festem NaHCO_3 von Säurespuren befreit.

Bei Dichten oberhalb 3.3 g/cm^3 wurde nach der Pyknometermethode verfahren. Da hier größere Substanzmengen nötig sind, wurden Regulusbruchstücke verwendet.

II. Die ausgeführten Schmelzversuche

1. Untersuchungen im System Ca-Li-Si

a. Ansätze mit Li und CaSi_2 im Molverhältnis 1:1 bzw. Li_2Si und CaSi_2 im Molverhältnis 1:2

Es wurde zunächst eine Versuchsreihe von sieben Ansätzen mit Lithium und CaSi_2 bei einer Reaktionstemperatur von 950°C durchgeführt, wobei die Reaktionszeit ständig gesteigert wurde. In den erhaltenen metallisch-grauen Reguli wurden dabei vier bisher unbekannte Phasen gefunden: $\text{Ca}_{1,65}\text{Li}_{1,85}\text{Si}_4$, CaLiSi_2 , Ca_2LiSi_3 und eine weitere Phase, die nicht weiter untersucht wurde und im folgenden mit U bezeichnet wird.

aa. Reaktionsdauer 5 Minuten

Aus dem gut kristallisierten Reaktionsprodukt konnten zwei verschiedene Kristallsorten ausgelesen werden. Die erste - später als $\text{Ca}_{1,65}\text{Li}_{1,85}\text{Si}_4$ identifiziert - war im Überschuß vorhanden. Sie war von leistenförmigem Habitus. Die zweite - später als CaLiSi_2 identifiziert - trat in Form von langen Nadeln auf. Diese waren oft nahezu parallel zu Bündeln verwachsen. Von gepulverten ausgelesenen Einkristallen wurden Pulveraufnahmen angefertigt. Die Pulveraufnahmen des Regulus zeigten nur die Linien der oben genannten Kristallsorten, wobei die Linien der Phase CaLiSi_2 nur schwach zu erkennen waren.

bb. Reaktionszeit 30 Minuten

Außer Einkristallen der Phase CaLiSi_2 wurden hier Einkristalle einer weiteren Phase - später als Ca_2LiSi_3 identifiziert - gefunden. Diese traten in Form flacher Platten auf. Auch hier wurden von gepulverten Einkristallen Pulveraufnahmen angefertigt. Aus dem linienreichen Pulverdiagramm ergab sich, daß hauptsächlich die Phase CaLiSi_2 neben wenig Ca_2LiSi_3 vorlag.

cc. Reaktionsdauer eine Stunde

Hier wurden nur Einkristalle der Phase Ca_2LiSi_3 gefunden. Unter der Stereolupe konnten im Regulus vereinzelt violette Partikel erkannt werden. Diese waren sehr luftempfindlich. Sie traten bei den folgenden vier Ansätzen mit noch längeren Reaktionszeiten in steigendem Maß auf und wurden später röntgenographisch als Li_2Si identifiziert. Pulveraufnahmen des Regulus zeigten die Linienfolge der Phase Ca_2LiSi_3 neben schwächeren, nicht identifizierbaren Interferenzen.

dd. Reaktionsdauer $1\frac{1}{2}$ Stunden

Wie cc. mit stärkerem Anteil an violetter Phase.

ee. Reaktionsdauer 2 Stunden

Wie dd.

ff. Reaktionsdauer $2\frac{1}{2}$ Stunden

Hier konnten wieder zwei Kristallsorten ausgelesen werden: Eine Phase kristallisierte in Form langer Nadeln - Phase U. Daneben konnten graugrüne Plättchen isoliert werden. Von letzteren wurden Pulveraufnahmen sowie Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen angefertigt. Sie konnten dadurch als CaSi identifiziert werden.

Pulveraufnahmen des Regulus zeigten Linien von U, CaSi neben schwächeren Linien von Ca_2LiSi_3 und Li_2Si .

gg. Reaktionsdauer 3 Stunden

Hier wurden Einkristalle der Phasen U, CaSi und Li_2Si gefunden. Auch die Pulveraufnahmen zeigten die Interferenzen dieser drei Phasen.

Die Eisensilicidbildung am Tiegelrand war bei diesem Ansatz so stark, daß die Versuchsdauer nicht weiter ausgedehnt wurde. Die Ergebnisse der Versuche aa - gg sind in der Tab. 16 zusammengefaßt.

Tab. 16 Ansätze mit äquimolaren Mengen von Li und CaSi_2
mit verschiedenen Reaktionszeiten

Reaktionszeit	Linienfolgen in der Pulveraufnahme von Phase	erhaltene Einkristalle von Phase
aa. 5 Min.	$\text{Ca}_{1.65}\text{Li}_{1.85}\text{Si}_4$ und wenig CaLiSi_2	$\text{Ca}_{1.65}\text{Li}_{1.85}\text{Si}_4$ und CaLiSi_2
bb. 30 Min.	CaLiSi_2 und wenig Ca_2LiSi_3	CaLiSi_2 und Ca_2LiSi_3
cc. 1 Stde.	Ca_2LiSi_3	Ca_2LiSi_3
dd. $1\frac{1}{2}$ Stde.	Ca_2LiSi_3	Ca_2LiSi_3
ee. 2 Stdn.	Ca_2LiSi_3	Ca_2LiSi_3
ff. $2\frac{1}{2}$ Stdn.	U, CaSi , wenig Ca_2LiSi_3	U, CaSi
gg. 3 Stdn.	U, CaSi , schwach Li_2Si	U, CaSi , Li_2Si

Die Ansätze aa. und bb. waren zur Einkristallauslese für analytische Zwecke nicht geeignet, da die verschiedenen Kristallsorten meist miteinander verwachsen waren. Daher wurde versucht, die Phasen $\text{Ca}_{1,65}\text{Li}_{1,85}\text{Si}_4$ und CaLiSi_2 möglichst rein darzustellen. Da die beobachtete Phasenfolge offensichtlich durch Siliciumverluste bei der Eise-silicidbildung an der Tiegelwandung hervorgerufen wird, konnte vermutet werden, daß ein höherer Siliciumgehalt im Ausgangsgemenge zur Phase $\text{Ca}_{1,65}\text{Li}_{1,85}\text{Si}_4$ führen sollte. Zur Darstellung dieser Phase wurden daher mehrere Schmelzversuche mit der entsprechenden Menge Li_2Si statt Lithium durchgeführt, wobei jedesmal die Reaktionstemperatur gesteigert wurde. Zur besseren Homogenisierung der Schmelze wurde bei 1000°C gearbeitet. Außerdem wurde der Eisentiegel durch eine mechanische Vorrichtung geschüttelt. Bei Ansätzen mit einer Reaktionszeit von 12 Min. wurden hierbei gut kristallisierte Reguli erhalten, die nur noch Einkristalle der Phase $\text{Ca}_{1,65}\text{Li}_{1,85}\text{Si}_4$ enthielten (siehe Kapitel C).

Zur Darstellung der Phase CaLiSi_2 wurden mehrere Schmelzversuche ausgeführt, deren Reaktionszeiten zwischen denen der Ansätze aa. und bb. lagen. Bei einer Reaktionszeit von 20 Min. wurde die Phase CaLiSi_2 genügend rein erhalten (siehe Kapitel C). Einkristalle der Phase Ca_2LiSi_3 konnten aus Ansätzen ausgelesen werden, die unter ähnlichen Bedingungen wie Ansätze cc. und dd. ausgeführt wurden, da hier keine weiteren Kristallsorten auftraten (siehe Kapitel C).

b. Ansätze mit Lithium und CaSi_2 im Molverhältnis 2:1

Es wurde eine Versuchsreihe von drei Ansätzen durchgeführt. Dabei wurde als Reaktionszeit $\frac{1}{2}$ Stde., 1 Stde. und $1\frac{1}{2}$ Stdn. gewählt. Die Reaktionstemperatur betrug 1000°C .

Hier wurde wie bei den analogen Versuchen unter a. durch Pulveraufnahmen ein Übergang von der Phase Ca_2LiSi_3 bei $\frac{1}{2}$ Stde. Reaktionszeit zu den Phasen U, CaSi und Li_2Si bei $1\frac{1}{2}$ Stdn. Reaktionszeit festgestellt. Neue Phasen traten nicht auf.

2. Untersuchungen im System Ca-Li-Ge

Zunächst wurden CaGe_2 und Lithium im Molverhältnis 1:1 im Eisentiegel eine Viertelstunde auf 1000°C erhitzt. Aus dem metallisch-grauen Reaktionsprodukt konnten drei verschiedene Kristallsorten ausgelesen werden: CaLiGe_2 , Ca_2LiGe_3 und $\text{Ca}_{0,9}\text{Li}_{0,13}\text{Ge}_{1,97}$. Die beiden erstgenannten Phasen erwiesen sich als isotyp mit CaLiSi_2 bzw. Ca_2LiSi_3 . Auf ihre analytische Charakterisierung konnte daher verzichtet werden (siehe Kapitel C).

Zur Reindarstellung der Phase $\text{Ca}_{0,9}\text{Li}_{0,13}\text{Ge}_{1,97}$ wurden CaGe_2 und Lithium in wechselnden Molverhältnissen im Tantaltiegel bei 1000°C umgesetzt. Die besten Ergebnisse wurden bei einem Molverhältnis von 7 : 1 erhalten (siehe Kapitel C). Lithiumärmere Ansätze wiesen einen Gehalt von CaGe_2 auf, lithiumreichere Ansätze ergaben ein Gemenge der drei obengenannten Phasen.

3. Untersuchungen im System Sr-Li-Si

a. Ansätze mit Li_2Si und SrSi im Molverhältnis 1 : 1

Es wurden drei Schmelzversuche mit wechselnden Reaktionszeiten durchgeführt. Dabei wurden zwei neue ternäre Phasen gefunden: $\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10}$ und eine weitere, nicht näher untersuchte Phase, die im folgenden mit R bezeichnet wird.

aa. Bei dem ersten Ansatz wurde 15 Min. auf 1000°C erhitzt. In dem erhaltenen metallisch-grauen Regulus ließen sich eine Vielzahl von gut ausgebildeten hexagonalen Kristallen erkennen ($\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10}$), die an der Luft beständig waren. Daneben wurden auch vereinzelt plättchenförmige Kristalle der Phase Li_7Si_2 gefunden, die wie die kryptokristallinen Regulusteile sehr luftempfindlich waren. Pulveraufnahmen des Regulus zeigten die Linien von $\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10}$ neben sehr schwachen Interferenzen, die von Lithiumsiliciden stammten.

Zur Isolierung der Phase $\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10}$ erwies es sich als zweckmäßig, den Regulus an der Luft verwittern zu lassen, wonach die Zersetzungsprodukte der Lithiumsilicide abgeseiht werden konnten (siehe Kapitel C).

bb. Bei dem zweiten Ansatz wurde eine Stunde auf 1000°C aufgeheizt. In dem metallisch-grauen Regulus wurden wie bei aa. Einkristalle von $\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10}$ und Li_7Si_2 aufgefunden. Pulveraufnahmen des Regulus zeigten aber gegenüber den Aufnahmen des Ansatzes aa. noch weitere, mäßig starke Linienfolgen. Diese rührten, wie die Untersuchung des folgenden Ansatzes ergab, von der Phase R her.

cc. Bei dem dritten Ansatz wurde $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 1000°C erhitzt. In dem metallisch-grauen Regulus waren diesmal Einkristalle von tetragonalem Habitus zu erkennen (Phase R). In den Pulveraufnahmen des Regulus traten die Linienfolgen der Phase R neben schwachen Interferenzen der Phase $\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10}$ auf. Auf Grund von qualitativen Analysen und kristallographischen Untersuchungen stellt R eine neue ternäre Phase dar.

Sie kristallisiert tetragonal mit den Achsen:

$$a = 9.57 \pm 0.02 \text{ \AA}, \quad c = 11.76 \pm 0.02 \text{ \AA}, \quad c/a = 1.23.$$

Es wurden keine gesetzmäßigen Auslöschungen gefunden. Danach sind folgende Raumgruppen möglich:

$$P422-D_4^1, \quad P4mm-C_{4v}^1, \quad P\bar{4}2m-D_{2d}^1 \text{ und } P4/mmm-D_{4h}^1$$

Mit der experimentellen Dichte von $\rho = 2.57 \text{ g/cm}^3$ ergab sich die Zellmasse zu 1668. Für eine quantitative Bestimmung konnten nicht genügend Einkristalle ausgelesen werden.

b. Ansätze mit Li_2Si und SrSi im molaren Verhältnis 2:1

aa. Bei einem ersten Ansatz wurden die Ausgangssubstanzen unter Verwendung eines Eiseninntiegels $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 800°C erhitzt. Die Pulveraufnahmen des metallisch-grauen Reaktionsprodukts zeigten hauptsächlich die Linien von $\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10}$, daneben auch sehr schwach die Linien der bereits beschriebenen Phase A.

bb. Bei einem zweiten Ansatz wurde 15 Minuten auf 1000°C erhitzt und langsam abkühlen lassen. Der Regulus war metallisch-grau. Er ließ auf seiner Oberseite eine Vielzahl von plättchenförmigen, luftempfindlichen Kristallen erkennen. Auf Grund von Einkristallaufnahmen wurden diese als Li_7Si_2 identifiziert. Pulveraufnahmen des Regulus zeigten etwa gleich stark die Linienfolgen von $\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10}$ und der Phase A.

Bei diesen Ansätzen traten also gegenüber den Versuchen unter a. keine neuen Phasen auf. Der erhöhte Anteil von Li_2Si im Ausgangsgemenge erhöhte nur den Anteil an Lithiumsiliciden im Reaktionsprodukt. Auch hier war der Übergang von der Phase $\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10}$ in Phase A mit zunehmender Eisensilicidbildung an der Tiegelwand zu beobachten.

4. Untersuchungen im System Ba-Li-Si

a. Ansatz mit Li_2Si und BaSi im Molverhältnis 1:2

Li_2Si und BaSi im Molverhältnis 1:2 wurden im Eisentiegel $2\frac{1}{2}$ Stunden auf 800°C erhitzt. Dann wurde die Temperatur rasch auf 1050°C gesteigert. Nach einer weiteren Viertelstunde wurde langsam abgekühlt. In dem metallisch-grauen Reaktionsprodukt waren plättchenförmige, hexagonale Kristalle zu erkennen. Die Pulveraufnahmen konnten mit Ausnahme einiger schwacher Interferenzen hexagonal indiziert werden mit den Achsen $a = 4.38 \text{ \AA}$ und $c = 4.83 \text{ \AA}$, $c/a = 1.10$. Die nicht indizierbaren Linien traten

in verschiedenen Proben mit wechselnder Intensität auf und legten den Schluß nahe, daß das Reaktionsprodukt nicht einheitlich war.

Die hexagonale Phase wurde in unserem Arbeitskreis analytisch und strukturell aufgeklärt. Sie kristallisiert im AlB_2 -Typ und besitzt die Stöchiometrie BaLiSi .

b. Ansatz mit Li_2Si und BaSi im Molverhältnis 1 : 1

Äquimolare Mengen von Li_2Si und BaSi wurden im Eisentiegel zunächst 24 Stdn. auf 800°C erhitzt, dann 15 Minuten bei 1000°C gehalten und dann langsam erkalten lassen. Es wurde ein einheitlich aussehender, metallisch-grauer, nadelig kristallisierender Regulus erhalten. Pulveraufnahmen von Regulusproben und Einkristallen waren identisch und zeigten die Bildung einer neuen Phase an (BaLi_2Si , siehe Kap. C).

c. Ansatz mit Li_2Si und BaSi im Molverhältnis 2 : 1

Li_2Si und BaSi im Molverhältnis 2 : 1 wurden im Eisentiegel $4\frac{1}{2}$ Stdn. auf 800°C erhitzt. Das Reaktionsprodukt sah uneinheitlich aus und war sehr luftempfindlich. Pulveraufnahmen waren denen von Ansatz a sehr ähnlich (BaLiSi). Ausgelesene Einkristalle erwiesen sich als Li_7Si_2 . Demnach lagen im Reaktionsprodukt hauptsächlich BaLiSi und Lithiumsilicide vor. Die Linienfolgen der Lithiumsilicide waren auf den Aufnahmen nur schwach zu erkennen.

Es überrascht zunächst, daß bei diesem lithiumreichen Ansatz die lithiumärmere ternäre Phase entstanden ist. Die lithiumreichere Phase kann offenbar erst dann auftreten, wenn genügend Silicium durch Eisensilicidbildung verloren gegangen ist (vgl. die längere Reaktionszeit bei der Darstellung von BaLi_2Si).

F. Anhang II

I. Röntgenographische und rechnerische Methoden bei der Bestimmung der Kristallstrukturen

1. Bestimmung der Raumgruppen

Die Symmetrie des reziproken Gitters wurde an Hand von Weissenbergaufnahmen und bzw. oder Precessionsaufnahmen bestimmt und daraus die Laue-Gruppe abgeleitet. Aus den gesetzmäßigen Auslöschungen ergaben sich dann die möglichen Raumgruppen.

2. Bestimmung der Gitterkonstanten

Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte nach der Bragg'schen Beziehung

$$n\lambda = 2 d_a \sin \vartheta;$$

n = Ordnung des betrachteten Achsreflexes

λ = Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung

d_a = Identitätsperiode in Achsrichtung

ϑ = Glanzwinkel des betrachteten Achsreflexes

Die ϑ -Werte der Achsenreihen wurden mit Hilfe von Weissenbergaufnahmen mit Cu-K α -Strahlung ermittelt. Um eventuelle Fehler beim Entwickeln und Fixieren der Filme sowie auch Fehler des Kammerradius auszuschalten, wurden die verwendeten Aufnahmen mit NaCl- bzw. Siliciumpulver definierten Reinheitsgrades geeicht und die ϑ -Werte danach korrigiert. Mögliche Fehler, die durch Absorption sowie durch Exzentrizität der Kammern hervorgerufen werden können, wurden durch Extrapolation nach dem Verfahren von Bradley und Jay (Lit. 10) korrigiert.

3. Bestimmung der Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle und der röntgenographischen Dichte

Die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle wurde mit Hilfe der Beziehung

$$Z = \frac{V_E \cdot N_L \cdot \rho_{\text{exp.}}}{\text{MG}}$$

V_E = Volumen der Elementarzelle

N_L = Loschmidt'sche Zahl

ρ_{exp} = experimentelle Dichte

MG = Molekulargewicht

bestimmt.

Die röntgenographische Dichte errechnet sich entsprechend zu

$$\rho_{\text{röntg.}} = \frac{Z \cdot MG}{V_E \cdot N_L}$$

4. Bestimmung der Reflexintensitäten

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten wurden verschieden stark belichtete Weißenberg- oder Precessionsaufnahmen angefertigt und mit einem Graukeil abgeschätzt. An Hand von Reflexen mittlerer Intensität wurden diese Aufnahmen einander angeglichen und die damit erhaltenen Werte gemittelt. Bei den Phasen $\text{Ca}_{1,65}\text{Li}_{1,85}\text{Si}_4$ und CaLiSi_2 wurden die Reflexe zusätzlich an dem neu installierten automatischen Einkristalldiffraktometer der Fa. Siemens (System Hoppe) vermessen.

Nach beiden Verfahren erhält man nur relative Intensitäten mit einem willkürlich gewählten Standard. Sie lassen sich mit Hilfe eines Skalierungsfaktors K auf absolute Intensitäten umrechnen. Die Berechnung von K erfolgt aus den berechneten und beobachteten Strukturamplituden (siehe 6.)

5. Absorptionskorrektur

Beim Durchtritt durch den Kristall wird die Röntgenstrahlung teilweise absorbiert. Für die beobachteten Intensitäten I_{beob} gilt allgemein:

$$I_{\text{beob.}} = I_{\text{theor.}} \cdot A(\vartheta) \quad A = \text{Absorptionsfaktor}$$

Mit Ausnahme von BaLi_2Si wurde bei allen untersuchten Phasen der Absorptionseinfluß vernachlässigt.

Da die Kristalle der Phase BaLi_2Si annähernd den Habitus einer hexagonalen Säule aufwiesen, wurde hier näherungsweise die Korrektur für einen zylindrischen Kristall herangezogen. Für einen zylindrischen Kristall sind die Werte $A(\vartheta)$ in Abhängigkeit vom Kristallradius und Massenschwächungskoeffizienten bei K. Sagel, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, tabelliert.

6. Strukturbestimmung

a. Ableitung des Strukturmodells

Bei neuen Strukturtypen wurden die ungefähren Atomparameter aus Pattersonsynthesen hergeleitet. Im dreidimensionalen Fall ist die Pattersonfunktion gegeben durch:

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V^2} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}(\text{beo})|^2 \cdot e^{-2\pi i(hu + kv + lz)}$$

u, v, w = Koordinaten des Pattersonraumes

V = Volumen der Elementarzelle

$|F_{hkl}(\text{beo})|$ = beobachtete Strukturamplitude des Reflexes hkl

Die beobachteten Strukturamplituden errechnen sich aus

$$|F_{hkl}(\text{beo})| = K \sqrt{\frac{I_{hkl}}{P \cdot L}}$$

I_{hkl} = Intensität des Reflexes hkl

$P \cdot L$ = Polarisations-Lorentzfaktor

K = Skalierungsfaktor

Der Polarisations-Lorentzfaktor ist eine winkelabhängige Korrekturgröße, die über Standardprogramme berücksichtigt wird. Der Skalierungsfaktor K wird hier zunächst als eins angenommen.

Zur Verminderung des Rechenaufwandes wurden nur ein- oder zweidimensionale Projektionen des Pattersonraumes verwendet. Für den Fall einer Projektion z.B. auf die u, v -Ebene vereinfacht sich die Summation zu

$$P(u,v) = \frac{1}{F^2} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} |F_{hk0}(\text{beo})|^2 \cdot e^{-2\pi i(hu + kv)}$$

F = Projektionsfläche der Elementarzelle

Der Vektor vom Nullpunkt des Pattersonraumes zu einem Maximum der Pattersonfunktion ist dem Vektor zwischen zwei Atomen A und B im realen Kristallraum gleich. Die Höhe des Maximums ist in erster Näherung dem Produkt der Elektronenzahlen von A und B proportional. Durch richtige Zuordnung der Pattersonmaxima kann somit die Lage der Atome in der Elementarzelle bestimmt werden.

Bei der Phase $\text{Ca}_{1.65}\text{Li}_{1.85}\text{Si}_4$ wurden die angenäherten Atomparameter durch direkte Fouriermethoden hergeleitet (siehe Kapitel C). Erwies sich die zu untersuchende Phase auf Grund ihrer kristallographischen Eigenschaften als isotyp mit einer bereits aufgeklärten Struktur, so wurden die Parameter der bekannten Struktur herangezogen und wie unten weiter verfeinert.

b. Verfeinerung

Die erhaltenen angenäherten Atomparameter wurden zunächst mit Hilfe von Fouriermethoden weiter verfeinert. Die Elektronendichte am Punkte x, y, z der Elementarzelle läßt sich nach

$$\rho(x, y, z) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} \cdot e^{-2\pi i (hx + ky + lz)}$$

berechnen. Für die Fourierprojektion z.B. auf die x, y -Ebene vereinfacht sich die Formel zu

$$\rho(x, y) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} F_{hk0} \cdot e^{-2\pi i (hx + ky)}$$

F_{hkl} , der sogenannte Strukturfaktor, ist eine komplexe Größe. Ihr Betrag, die Strukturamplitude $|F_{hkl}|$, wird experimentell aus den Intensitäten ermittelt (siehe oben).

Ihre Phase Φ ergibt sich rechnerisch aus der Gleichung

$$F_{hkl}(\text{ber}) = \sum_v f_v \cdot e^{2\pi i (hx_v + ky_v + lz_v)} = |F_{hkl}(\text{ber})| \cdot e^{2\pi i \Phi}$$

Hierin sind x_v , y_v und z_v die Koordinaten des v -ten Atoms und f_v dessen Atomformamplituden. Die Atomformamplituden sind in Abhängigkeit von $\sin \vartheta / \lambda$ bei K. Sagel, "Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse", tabelliert.

Da die Atomkoordinaten x_v , y_v und z_v nur näherungsweise bekannt sind, erhält man zunächst nur eine angenäherte Elektronendichte, aus der man ein neues, verbessertes Strukturmodell entnehmen kann.

Mit Hilfe der $|F_{hkl}(\text{ber})|$ können die $|F_{hkl}(\text{beo})|$ skaliert werden. Für den Skalierungsfaktor K gilt:

$$K = \frac{\sum |F_{hkl}(\text{beo})|}{\sum |F_{hkl}(\text{ber})|}$$

Eine weitere Verfeinerung ergab sich durch Berechnung von Differenzfouriersynthesen. Hierzu wurden als Fourierkoeffizienten an Stelle der F_{hkl} die Differenzen $F_{hkl}(\text{beo}) - F_{hkl}(\text{ber})$ eingesetzt. In dieser Differenzfouriersynthese verschwinden die Maxima aller genau placierten Atome. Ist dagegen ein Atom noch ungenau lokalisiert, so entsteht um die Position des betreffenden Atoms ein Maximum und ein Minimum. Die Parameter

können nun dadurch verbessert werden, daß man das Atom in Richtung des maximalen Anstiegs verschiebt. Diese Methode eignet sich auch gut zur Lokalisierung leichter Atome (z.B. der Lithiumatome) neben solchen größeren Streubeitrages. In diesem Fall werden die Lagen der schweren Atome zunächst genau bestimmt und dann ihr Streubetrag abgezogen. Auf diese Weise werden Störungen, die in der Fouriersynthese durch Abbruchwellen der schweren Atome hervorgerufen werden, vermieden.

Zur abschließenden Verfeinerung wurden die Atomparameter einer Lage in Schritten von 0.001 variiert, bis die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden am besten war. Dieses Verfahren wurde mehrmals wiederholt (trial-and-error-Zyklen).

In wenigen Fällen erwies es sich an dieser Stelle als notwendig, den Einfluß der Wärmeschwingung der Atome auf die Intensitäten zu berücksichtigen. Vereinfachend wurde hier die Korrektur für einen kubischen, aus einer Atomsorte bestehenden Kristall herangezogen. Für die berechneten Strukturformfaktoren gilt dann:

$$F_{hkl}(\text{ber}) = e^{-B(\sin \vartheta / \lambda)^2} \cdot \sum_V f_V \cdot e^{2\pi i (hx_V + ky_V + lz_V)}$$

Die Größe B, der sogenannte Temperaturkoeffizient, wird durch trial-and error-Zyklen empirisch bestimmt.

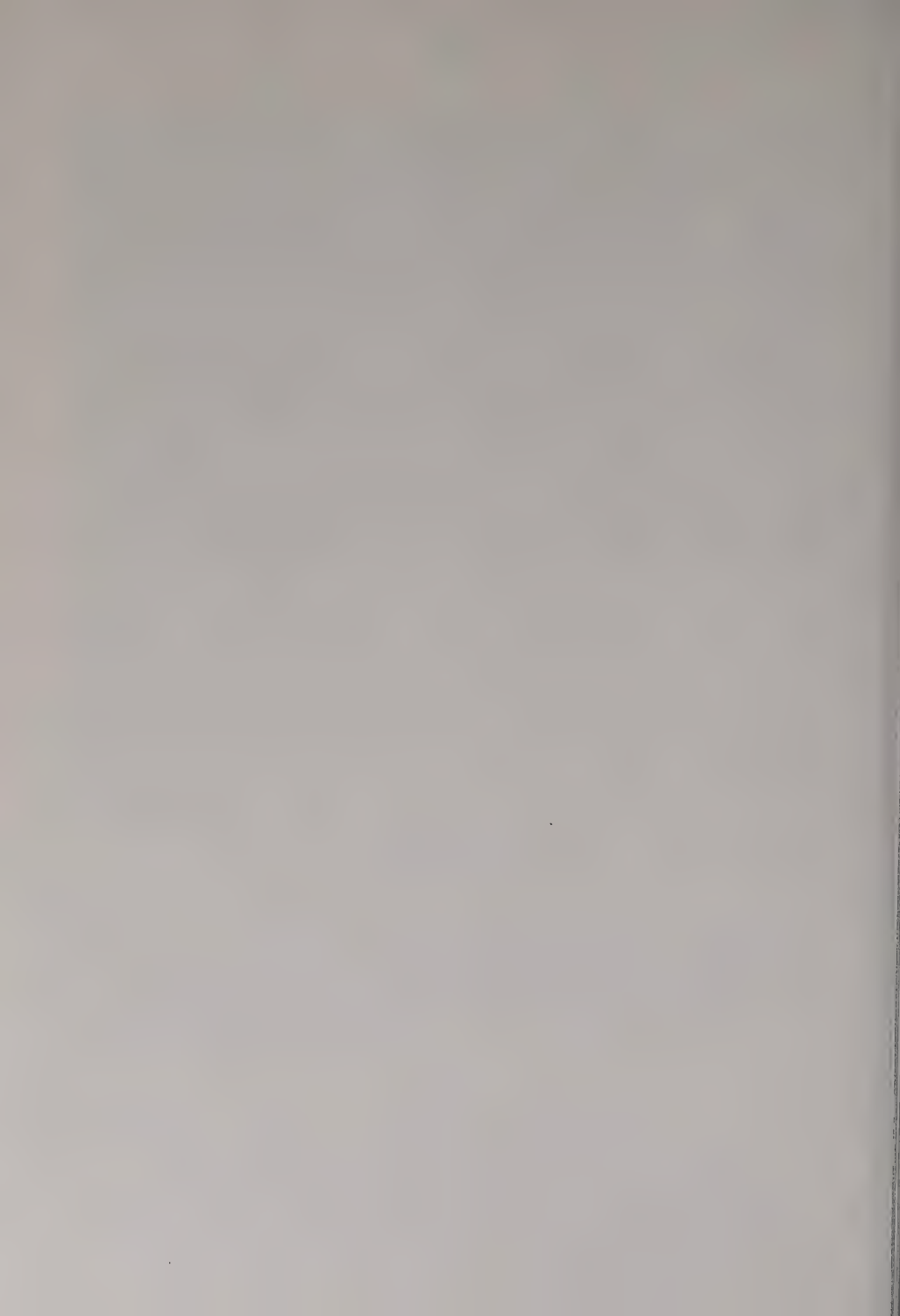
Als Maß für die Genauigkeit einer Strukturbestimmung ist der R-Wert oder Zuverlässigkeitsindex definiert:

$$R = \frac{\sum ||F(\text{beo})| - |F(\text{ber})||}{\sum |F(\text{beo})|}$$

Eine Struktur wird im Prinzip als richtig angesehen, wenn ihr R-Wert unter 0.20 liegt.

Die einzelnen umfangreichen Rechenoperationen wurden mit Hilfe von Algol-Standardprogrammen an der Telefunken TR-4-Rechenanlage der Bayrischen Akademie der Wissenschaften in München durchgeführt.

II. Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden



Tab. 17 Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden
der Phase $\text{Ca}_{1.65}\text{Li}_{1.85}\text{Si}_4$

Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ	Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ
2 0 0	73.40	76.07	-2.67	7 3 0	3.15	3.89	-0.74
4 0 0	63.10	61.75	1.35	6 3 0	21.35	21.77	-0.42
6 0 0	44.35	43.84	0.51	5 3 0	9.64	9.60	0.04
8 0 0	36.63	37.65	-1.02	4 3 0	8.57	8.00	0.57
10 0 0	5.66	3.97	1.70	3 3 0	4.25	3.25	1.00
12 0 0	44.09	40.64	3.45	2 3 0	3.96	5.16	-1.20
14 0 0	12.02	6.63	5.39	1 3 0	15.73	18.17	-2.45
16 0 0	7.65	2.32	5.33	0 4 0	43.63	40.71	2.92
17 1 0	6.10	2.07	4.03	1 4 0	12.27	9.74	2.53
16 1 0	7.39	7.08	0.31	2 4 0	41.66	39.37	2.49
15 1 0	5.17	0.10	5.08	3 4 0	35.60	33.90	1.69
14 1 0	43.28	40.12	3.16	4 4 0	122.18	125.13	-2.94
13 1 0	28.16	28.29	-0.13	5 4 0	92.99	94.27	-1.28
12 1 0	7.93	3.69	-0.76	6 4 0	46.13	44.23	1.91
11 1 0	4.02	7.68	-3.66	7 4 0	25.38	25.46	-0.08
10 1 0	38.90	36.39	2.51	8 4 0	11.80	12.76	-0.96
9 1 0	6.09	6.85	-0.76	9 4 0	13.17	10.97	-0.80
8 1 0	65.41	63.40	2.01	10 4 0	5.69	6.51	-0.83
7 1 0	91.76	91.75	0.01	11 4 0	27.85	29.68	-1.82
6 1 0	94.51	94.61	-0.10	12 4 0	22.97	25.66	-2.69
5 1 0	102.00	102.20	-0.20	13 4 0	4.34	0.60	3.74
4 1 0	5.32	2.39	2.93	14 4 0	14.16	14.63	-0.48
3 1 0	12.37	9.48	2.89	15 4 0	9.28	8.82	0.47
2 1 0	19.88	23.69	-3.81	16 4 0	8.05	7.25	0.80
0 2 0	12.20	13.72	-1.52	15 5 0	19.70	20.63	-0.92
1 2 0	19.53	21.50	-1.98	14 5 0	5.61	9.19	-3.58
2 2 0	2.47	3.85	-1.38	13 5 0	4.79	3.81	0.98
3 2 0	14.13	16.95	-2.82	12 5 0	6.80	8.41	-1.61
4 2 0	17.65	18.07	-0.42	11 5 0	5.67	8.08	-2.41
5 2 0	15.13	14.85	0.28	10 5 0	4.57	0.89	3.68
6 2 0	9.78	10.99	-1.21	9 5 0	49.70	55.70	-5.99
7 2 0	5.77	4.35	1.42	8 5 0	11.50	12.04	-0.54
8 2 0	12.40	12.46	-0.06	7 5 0	6.27	6.66	-0.39
9 2 0	10.52	10.62	-0.10	6 5 0	35.38	38.17	-2.79
10 2 0	8.72	8.24	0.48	5 5 0	8.82	3.48	5.34
11 2 0	51.51	51.94	-0.43	4 5 0	24.01	24.18	-0.17
12 2 0	49.19	48.46	0.73	3 5 0	98.06	94.70	3.36
13 2 0	77.55	77.14	0.40	2 5 0	139.40	133.62	5.78
14 2 0	45.64	44.61	1.03	1 5 0	66.50	61.97	4.53
15 2 0	25.32	27.46	-2.15	0 6 0	4.17	4.30	-0.13
16 2 0	38.06	37.88	0.18	1 6 0	24.58	22.30	2.28
17 2 0	62.27	64.12	-1.86	2 6 0	25.89	22.23	3.66
17 3 0	43.16	48.76	-5.60	3 6 0	25.98	19.02	1.96
16 3 0	5.51	3.27	2.25	4 6 0	3.16	1.53	1.63
15 3 0	23.20	25.77	-2.57	5 6 0	4.15	5.05	-0.90
14 3 0	4.45	0.91	3.54	6 6 0	6.36	3.24	3.12
13 3 0	4.78	6.08	-1.29	7 6 0	48.15	51.44	-3.29
12 3 0	44.94	43.84	1.10	8 6 0	78.85	82.98	-4.13
11 3 0	58.51	59.83	-1.32	9 6 0	58.33	63.48	-5.15
10 3 0	82.65	84.09	-1.44	10 6 0	39.11	41.94	-2.83
9 3 0	52.33	55.35	-3.02	11 6 0	17.06	17.26	-0.20
8 3 0	7.59	7.17	0.42	12 6 0	24.90	33.35	-3.45

Tab. 17 (Fortsetzung)

Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ	Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ
13 6 0	9.16	16.11	-6.96	10 10 0	9.01	5.62	3.39
14 6 0	7.82	10.74	-2.92	11 10 0	24.53	36.21	-9.68
15 6 0	24.92	31.52	-6.60	9 11 0	11.22	12.90	-1.68
14 7 0	9.28	13.00	-3.72	8 11 0	13.09	15.24	-2.16
13 7 0	31.60	65.91	-14.32	7 11 0	4.95	2.90	2.06
12 7 0	4.42	2.78	1.64	6 11 0	16.67	10.37	0.30
11 7 0	13.69	16.83	-3.13	5 11 0	5.32	4.08	1.25
10 7 0	7.89	7.90	-0.01	4 11 0	4.48	0.24	4.24
9 7 0	15.77	19.40	-3.63	3 11 0	17.81	18.00	-0.19
8 7 0	14.85	16.46	-1.61	2 11 0	4.61	4.73	-0.12
7 7 0	5.39	0.63	4.77	1 11 0	30.70	27.79	2.91
6 7 0	3.29	3.74	-0.44	0 12 0	9.01	0.61	7.40
5 7 0	3.40	1.75	1.66	1 12 0	9.19	10.35	-1.17
4 7 0	25.33	26.15	-0.82	2 12 0	11.47	6.65	4.82
3 7 0	9.80	9.69	0.12	3 12 0	5.57	1.37	4.21
2 7 0	9.74	7.67	2.07	4 12 0	8.14	2.09	6.05
1 7 0	4.71	3.61	1.10	5 12 0	5.77	8.83	-3.07
0 8 0	14.48	16.38	-1.90	6 12 0	21.80	24.16	-2.35
1 8 0	19.37	18.98	0.39	7 12 0	13.82	20.83	-7.01
2 8 0	8.27	7.07	1.20	2 13 0	28.26	26.59	-0.33
3 8 0	8.62	9.58	-0.96	1 13 0	9.98	9.51	0.47
4 8 0	16.45	17.24	-0.79	0 14 0	133.92	103.91	30.01
5 8 0	8.85	7.38	1.47	0 13 1	31.60	27.93	3.67
6 8 0	17.01	18.74	-1.73	1 13 1	6.46	4.18	2.28
7 8 0	46.65	48.99	-2.33	2 13 1	36.48	33.18	3.30
8 8 0	60.97	58.87	-2.10	3 13 1	42.80	37.31	5.49
9 8 0	46.13	54.79	-8.66	4 13 1	45.48	38.76	6.72
10 8 0	32.47	38.46	-5.99	5 13 1	44.93	39.76	5.17
11 8 0	5.00	6.54	-1.54	9 12 1	20.55	25.84	-2.70
12 8 0	13.13	16.91	-3.78	8 12 1	28.77	31.26	-2.49
12 9 0	9.89	9.23	0.66	7 12 1	21.36	22.84	-1.48
11 9 0	11.88	14.96	-3.08	6 12 1	36.64	35.59	1.06
10 9 0	5.51	8.83	-3.32	5 12 1	35.14	28.63	1.52
9 9 0	15.76	16.55	-0.80	4 12 1	28.15	27.15	1.00
8 9 0	8.95	9.81	-0.87	3 12 1	51.84	54.60	-7.23
7 9 0	4.67	2.64	2.03	2 12 1	60.85	49.74	11.11
6 9 0	26.44	29.62	-1.18	1 12 1	12.16	8.36	3.80
5 9 0	13.60	13.00	0.61	0 11 1	19.05	64.90	14.15
4 9 0	8.88	7.18	1.70	1 11 1	20.62	14.86	5.76
3 9 0	63.14	60.20	2.94	2 11 1	43.95	38.69	5.26
2 9 0	111.67	99.39	12.28	3 11 1	17.76	16.44	1.32
1 9 0	51.76	52.92	-8.16	4 11 1	15.98	17.05	-1.07
0 10 0	23.81	21.78	2.02	5 11 1	5.49	1.49	4.01
1 10 0	14.60	13.71	0.88	6 11 1	5.94	8.04	-2.11
2 10 0	21.73	19.65	2.08	7 11 1	6.27	7.10	-0.83
3 10 0	47.46	45.08	2.38	8 11 1	30.56	31.58	-1.02
4 10 0	71.29	67.49	3.80	9 11 1	39.60	40.81	-1.20
5 10 0	59.34	58.35	0.99	10 11 1	26.09	32.38	-6.30
6 10 0	49.80	52.69	-2.89	11 11 1	33.36	32.47	0.89
7 10 0	19.40	23.91	-4.51	12 10 1	8.35	9.97	-1.62
8 10 0	5.66	9.36	-3.70	11 10 1	11.47	10.82	0.65
9 10 0	6.70	11.08	-4.38	10 10 1	6.58	5.06	1.52

Tab. 17 (Fortsetzung)

Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ	Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ
9 10 1	8.58	8.20	0.39	15 7 1	5.93	2.17	3.76
8 10 1	5.70	5.51	0.19	15 6 1	11.31	12.23	-0.93
7 10 1	14.39	15.52	-1.13	14 6 1	16.89	17.97	-1.08
6 10 1	47.90	47.70	0.20	13 6 1	19.75	20.93	-1.19
5 10 1	11.34	10.26	1.08	12 6 1	38.26	40.46	-2.21
4 10 1	41.43	35.83	5.61	11 6 1	47.06	50.28	-3.21
3 10 1	8.68	9.25	-0.57	10 6 1	55.27	58.93	-3.65
2 10 1	17.64	17.17	0.47	9 6 1	4.12	1.82	2.29
1 10 1	4.11	3.28	3.83	8 6 1	26.13	25.84	0.29
0 9 1	29.33	29.15	0.17	7 6 1	5.31	8.12	0.18
1 9 1	30.11	26.80	3.31	6 6 1	27.30	26.81	0.49
2 9 1	15.34	11.40	3.94	5 6 1	2.85	7.04	-0.19
3 9 1	6.57	5.52	1.04	4 6 1	3.45	2.83	0.62
4 9 1	4.74	3.26	1.48	3 6 1	16.22	16.19	0.03
5 9 1	15.66	20.94	-2.28	2 6 1	65.12	68.03	-2.91
6 9 1	18.74	17.93	0.80	1 6 1	66.68	71.52	-4.84
7 9 1	57.71	61.70	-3.99	0 5 1	14.70	20.64	-5.94
8 9 1	34.56	34.95	-0.39	1 5 1	19.48	24.21	-4.73
9 9 1	23.27	25.32	-2.05	2 5 1	21.14	24.46	-3.31
10 9 1	21.07	22.25	-1.18	3 5 1	4.42	4.90	-0.48
11 9 1	40.93	48.12	-7.19	4 5 1	22.34	23.84	-1.49
12 9 1	6.74	1.48	5.26	5 5 1	10.09	9.53	0.57
13 9 1	13.10	16.89	-3.79	6 5 1	31.82	30.64	1.18
14 8 1	22.38	23.99	-1.61	7 5 1	49.01	46.84	2.17
13 8 1	14.66	14.13	0.53	8 5 1	31.79	31.70	0.09
12 8 1	29.59	32.80	-3.21	9 5 1	31.52	32.43	-0.91
11 8 1	42.34	50.00	-7.65	10 5 1	19.63	18.96	0.67
10 8 1	25.88	21.27	0.39	11 5 1	46.66	50.99	-2.34
9 8 1	5.29	7.22	-1.93	12 5 1	25.64	26.56	-0.72
8 8 1	43.54	45.73	-2.19	13 5 1	33.09	34.25	-1.16
7 8 1	11.53	11.57	-0.04	14 5 1	6.22	5.87	0.35
6 8 1	19.88	19.15	0.73	15 5 1	31.79	37.35	-5.56
5 8 1	3.83	4.52	-0.68	16 5 1	14.49	15.93	-1.44
4 8 1	13.35	12.81	0.54	17 5 1	45.61	51.29	-5.48
3 8 1	16.87	15.42	1.45	17 4 1	17.12	15.25	3.87
2 8 1	63.46	78.88	-4.60	16 4 1	37.04	37.12	0.51
1 8 1	73.13	70.31	2.82	15 4 1	45.22	47.26	-2.03
0 7 1	13.74	13.55	0.19	14 4 1	5.34	0.61	4.73
1 7 1	3.36	2.56	0.82	13 4 1	60.73	63.94	-3.21
2 7 1	9.37	8.10	1.28	12 4 1	4.85	1.44	3.41
3 7 1	3.51	4.15	-0.64	11 4 1	4.51	6.54	-2.03
4 7 1	97.11	93.72	3.39	10 4 1	6.94	6.15	0.79
5 7 1	17.16	17.37	-0.20	9 4 1	37.76	38.34	-0.58
6 7 1	107.85	103.09	4.76	8 4 1	3.29	0.28	3.01
7 7 1	4.26	5.26	-0.99	7 4 1	50.84	46.99	3.85
8 7 1	12.30	12.22	0.08	6 4 1	64.36	58.72	5.64
9 7 1	4.06	0.19	3.87	5 4 1	65.02	55.20	4.82
10 7 1	5.01	4.09	0.92	4 4 1	70.10	67.02	3.08
11 7 1	5.06	4.28	0.80	3 4 1	27.65	27.81	-0.16
12 7 1	34.58	39.34	-4.75	2 4 1	17.31	18.55	-1.24
13 7 1	6.33	6.77	-0.44	1 4 1	4.31	5.14	-0.83
14 7 1	18.83	20.05	-1.22	1 3 1	52.74	66.57	-13.83

Tab. 17 (Fortsetzung)

Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ	Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ
2 3 1	25,35	25,51	-0,16	15 0 1	21,86	21,80	0,07
3 3 1	22,90	21,36	1,54	13 0 1	20,00	29,88	0,12
4 3 1	31,52	28,37	3,15	11 0 1	22,82	21,89	0,93
5 3 1	24,11	21,34	2,77	9 0 1	20,22	100,13	-9,90
6 3 1	17,13	15,59	1,55	7 0 1	3,01	3,37	-0,35
7 3 1	5,36	6,02	-0,66	5 0 1	16,45	22,78	-6,33
8 3 1	65,71	63,38	2,33	3 0 1	9,00	15,43	-6,43
9 3 1	60,86	60,73	0,13	1 0 1	23,35	37,77	-14,43
10 3 1	24,28	23,22	1,06	4 0 2	27,83	49,31	-11,47
11 3 1	53,72	60,05	3,67	6 0 2	21,19	37,97	-6,79
12 3 1	3,96	1,96	2,00	8 0 2	28,08	31,77	-3,68
13 3 1	22,97	23,38	-0,42	10 0 2	6,43	2,89	1,54
14 3 1	5,31	0,73	4,57	12 0 2	26,39	37,20	-0,81
15 3 1	18,95	18,31	0,64	14 0 2	8,82	6,63	2,14
16 3 1	7,00	6,17	0,83	16 0 2	6,79	1,95	4,84
17 3 1	25,92	27,35	-1,44	17 1 2	7,56	2,10	5,46
17 2 1	19,52	17,39	2,13	16 1 2	7,06	7,07	0,59
16 2 1	18,09	16,94	1,14	15 1 2	6,17	1,02	5,15
15 2 1	12,46	12,08	0,38	14 1 2	35,49	37,01	-1,52
14 2 1	29,91	37,42	2,49	13 1 2	23,71	26,51	-2,80
13 2 1	10,18	8,74	1,43	12 1 2	7,15	7,72	-0,57
12 2 1	14,05	12,79	1,26	11 1 2	4,89	6,91	-2,02
11 2 1	16,80	16,56	0,25	10 1 2	30,38	32,67	-2,28
10 2 1	26,07	25,03	1,05	9 1 2	6,36	6,19	0,17
9 2 1	29,37	28,67	0,70	8 1 2	23,66	25,39	-1,73
8 2 1	63,10	62,97	0,13	7 1 2	13,85	20,51	-6,66
7 2 1	46,09	48,67	-2,58	6 1 2	15,12	21,18	-6,06
6 2 1	69,42	71,00	-1,59	5 1 2	15,59	24,47	-8,87
5 2 1	23,84	25,03	-1,19	4 1 2	3,98	0,63	3,36
4 2 1	66,02	62,77	3,25	3 1 2	5,97	9,00	-3,04
3 2 1	91,67	85,33	6,34	2 1 2	13,48	17,19	-3,71
2 2 1	82,77	79,74	3,03	1 1 2	5,77	7,85	-2,08
1 2 1	16,90	21,71	-4,81	0 2 2	4,18	10,17	-5,98
0 1 1	21,32	29,05	-17,74	1 2 2	11,99	15,92	-3,93
1 1 1	22,30	24,68	-2,38	2 2 2	3,81	2,06	1,75
2 1 1	21,23	24,53	-3,29	3 2 2	11,57	12,01	-0,44
3 1 1	22,00	29,51	-7,50	4 2 2	14,11	13,93	1,07
4 1 1	79,26	94,60	-15,34	5 2 2	11,86	12,46	-0,61
5 1 1	46,51	53,67	-7,17	6 2 2	9,19	10,64	-1,45
6 1 1	28,31	25,08	3,23	7 2 2	4,63	1,40	3,23
7 1 1	3,22	0,71	2,51	8 2 2	10,71	12,32	-1,61
8 1 1	17,63	19,47	-1,84	9 2 2	9,60	9,33	0,26
9 1 1	8,42	9,04	-0,62	10 2 2	7,54	7,40	0,14
10 1 1	12,18	13,37	-1,19	11 2 2	44,15	47,32	-3,18
11 1 1	27,27	28,80	-1,43	12 2 2	40,43	44,34	-3,92
12 1 1	25,82	26,01	-0,19	13 2 2	67,31	71,07	-3,76
13 1 1	22,80	22,98	-0,18	14 2 2	26,07	41,80	-3,72
14 1 1	64,35	57,63	6,72	15 2 2	21,47	25,89	-4,42
15 1 1	5,71	3,46	2,26	16 2 2	32,30	35,67	-3,37
16 1 1	46,00	41,52	4,48	17 2 2	24,82	20,25	4,57
17 1 1	22,06	20,26	1,80	18 3 2	5,39	3,80	1,59
17 0 1	20,25	48,27	2,08	15 3 2	21,26	24,04	-2,78

Tab. 17 (Fortsetzung)

Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ	Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ
14 3 2	6,13	0,70	5,43	6 6 2	4,12	2,93	1,19
13 3 2	6,00	5,75	0,25	7 6 2	47,93	46,46	1,47
12 3 2	38,68	40,43	-1,75	8 6 2	31,02	75,60	5,42
11 3 2	33,32	34,81	-1,50	9 6 2	37,67	38,12	1,55
10 3 2	74,33	76,41	-1,89	10 6 2	41,43	38,97	2,44
9 3 2	47,40	49,21	-1,81	11 6 2	17,19	15,24	1,94
8 3 2	4,94	6,80	-1,86	12 6 2	23,79	30,42	-1,63
7 3 2	4,27	4,59	-0,32	13 6 2	12,74	15,57	-2,82
6 3 2	19,35	18,55	0,80	14 6 2	13,30	10,00	0,31
5 3 2	6,39	7,66	-1,27	14 7 2	9,54	12,07	-2,44
4 3 2	7,20	7,01	0,19	13 7 2	37,29	32,32	5,63
3 3 2	5,51	2,79	2,71	12 7 2	6,52	2,60	3,42
2 3 2	4,13	2,56	1,57	11 7 2	15,89	15,25	0,63
1 3 2	10,57	12,74	-1,67	10 7 2	6,07	7,45	-1,38
0 4 2	23,34	34,51	-11,17	9 7 2	16,74	18,21	-1,46
1 4 2	7,23	8,74	-1,51	8 7 2	15,40	15,18	0,23
2 4 2	30,62	33,76	-3,14	7 7 2	5,31	0,51	4,81
3 4 2	48,39	46,28	2,11	6 7 2	4,44	3,34	1,11
4 4 2	116,21	107,10	9,11	5 7 2	4,90	1,08	3,81
5 4 2	93,04	83,90	9,14	4 7 2	23,74	23,53	0,16
6 4 2	43,94	37,10	6,84	3 7 2	18,01	8,22	1,78
7 4 2	24,42	22,09	2,33	2 7 2	7,12	6,93	0,19
8 4 2	11,13	11,44	-0,30	1 7 2	4,52	3,09	1,43
9 4 2	18,00	10,03	-0,03	0 8 2	9,74	14,56	-4,82
10 4 2	5,64	5,97	-0,33	1 8 2	19,23	17,30	-1,97
11 4 2	27,17	27,33	-0,16	2 8 2	5,10	6,26	-0,56
12 4 2	21,58	24,13	-2,55	3 8 2	7,71	8,55	-0,84
13 4 2	6,08	0,58	5,50	4 8 2	14,68	15,66	-0,98
14 4 2	13,77	14,74	-0,97	5 8 2	9,20	6,78	2,43
15 4 2	7,80	7,94	-0,14	6 8 2	18,58	17,13	1,46
16 5 2	7,55	4,73	2,81	7 8 2	51,17	45,13	6,05
15 5 2	21,53	19,58	1,95	8 8 2	57,86	63,78	-4,08
14 5 2	8,72	8,69	0,03	9 8 2	31,46	30,35	1,11
13 5 2	8,58	3,33	5,24	10 8 2	36,74	36,40	0,35
12 5 2	4,41	8,50	-2,09	11 8 2	6,81	8,40	-0,41
11 5 2	6,14	7,14	-1,00	12 8 2	13,07	15,10	-2,03
10 5 2	4,92	0,68	4,25	12 8 2	12,66	15,10	-2,43
9 5 2	30,81	30,68	0,13	13 8 2	7,13	1,35	5,78
8 5 2	11,25	11,09	0,17	12 9 2	10,38	9,68	0,70
7 5 2	5,82	6,37	-0,55	11 9 2	13,23	14,19	-0,96
6 5 2	36,56	33,40	3,16	10 9 2	7,26	8,60	-1,34
5 5 2	4,33	2,95	1,38	9 9 2	15,92	16,08	-0,16
4 5 2	23,73	21,11	2,61	8 9 2	12,29	8,28	4,01
3 5 2	83,72	83,07	0,65	7 9 2	5,93	2,10	3,83
2 5 2	104,99	115,65	-10,66	6 9 2	21,97	27,78	-1,19
1 5 2	41,93	53,02	-11,09	5 9 2	14,11	12,10	2,01
0 6 2	4,43	5,76	-1,32	4 9 2	9,29	6,83	2,46
1 6 2	18,14	18,39	-2,25	3 9 2	30,61	35,27	-1,34
2 6 2	19,41	18,63	0,78	2 9 2	35,65	31,03	4,62
3 6 2	16,23	15,98	0,26	1 9 2	30,11	48,43	-1,69
4 6 2	4,50	1,24	3,26	0 10 2	19,96	20,10	-0,15
5 6 2	4,51	4,82	-0,31	1 10 2	11,35	12,40	-1,05

Tab. 17 (Fortsetzung)

Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ	Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ
2 10 2	18.45	18.18	0.27	5 11 2	5.39	4.03	2.36
3 10 2	42.51	41.71	0.80	4 11 2	6.30	0.16	6.14
4 10 2	66.66	53.04	13.62	3 11 2	14.05	16.76	-2.71
5 10 2	59.37	53.69	5.68	2 11 2	5.45	4.08	2.37
6 10 2	52.38	49.32	3.06	1 11 2	25.15	26.87	-1.72
7 10 2	41.31	22.86	18.45	0 12 2	6.46	0.61	5.85
8 10 2	6.96	8.59	-1.62	1 12 2	5.41	9.19	-3.78
9 10 2	8.81	10.31	-1.50	2 12 2	8.16	5.69	2.47
10 10 2	8.26	4.89	3.37	3 12 2	5.33	0.30	5.03
11 10 2	28.66	34.33	-5.66	4 12 2	5.40	3.05	2.35
9 11 2	14.19	13.30	0.89	5 12 2	7.65	8.18	-0.52
8 11 2	11.89	13.88	-1.99	6 12 2	18.22	23.07	-4.85
7 11 2	7.16	3.34	3.82	7 12 2	14.57	20.57	-6.00
6 11 2	9.75	9.76	-0.01				

Tab. 18 Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden der Phase CaLiSi₂

Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ	Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ
2 0 0	67.32	62.63	4.69	10 0 2	4.14	6.24	-2.10
4 0 0	31.96	32.62	-0.66	11 0 2	18.54	16.67	2.87
6 0 0	25.97	27.79	-1.82	12 0 2	6.16	4.69	1.47
8 0 0	34.77	36.50	-1.73	13 0 2	30.74	32.66	-1.92
10 0 0	28.61	32.60	-3.99	14 0 2	2.97	1.33	1.64
12 0 0	3.32	1.35	1.97	14 0 3	3.17	5.91	-2.74
14 0 0	11.74	18.04	-6.30	13 0 3	8.41	12.30	-3.88
14 0 1	17.78	15.84	1.94	12 0 3	20.60	22.81	-2.21
13 0 1	10.28	8.65	1.63	11 0 3	16.66	22.15	-3.50
12 0 1	16.74	16.16	0.58	10 0 3	26.42	29.16	-2.74
11 0 1	0.67	1.71	-1.04	9 0 3	10.76	11.26	-0.50
10 0 1	39.33	39.42	-0.09	8 0 3	8.18	6.25	1.94
9 0 1	24.07	25.86	-1.79	7 0 3	32.68	36.03	-3.35
8 0 1	17.23	15.60	1.62	6 0 3	2.86	0.28	2.58
7 0 1	43.54	44.94	-1.41	5 0 3	1.35	0.46	0.89
6 0 1	27.04	16.05	10.99	4 0 3	24.55	24.71	-0.16
5 0 1	29.32	28.87	0.45	3 0 3	16.52	78.67	-62.15
4 0 1	11.49	9.85	1.64	2 0 3	47.29	46.29	1.00
3 0 1	44.67	41.76	2.91	1 0 3	35.99	34.10	1.89
2 0 1	19.55	20.01	-0.45	0 0 3	86.87	91.67	-4.80
1 0 1	31.41	29.59	1.82	1 0 4	19.28	18.39	0.89
0 0 2	4.60	4.11	0.49	2 0 4	11.65	12.22	-0.57
1 0 2	26.59	14.67	11.92	3 0 4	24.15	25.02	-0.87
2 0 2	13.31	11.50	1.81	4 0 4	36.31	38.86	-2.55
3 0 2	59.71	55.08	4.63	5 0 4	36.49	40.36	-3.87
4 0 2	37.77	38.81	-1.04	6 0 4	22.27	23.13	-0.86
5 0 2	35.26	36.66	-1.40	7 0 4	39.44	37.52	1.92
6 0 2	31.89	31.19	0.70	8 0 4	27.74	28.85	-1.11
7 0 2	18.57	17.96	0.62	9 0 4	15.08	14.39	0.69
8 0 2	12.30	10.61	1.69	10 0 4	15.57	18.54	-2.97
9 0 2	20.38	18.31	2.07	11 0 4	10.14	12.81	-2.67

Tab. 18 (Fortsetzung)

Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ	Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ
12 0 4	11.34	11.44	-0.10	2 0 13	49.65	48.48	1.17
13 0 4	16.50	15.78	0.72	1 0 13	1.57	1.32	0.25
14 0 4	14.87	17.26	-2.39	0 0 14	22.38	21.39	0.98
13 0 5	12.85	14.12	-1.27	1 0 14	15.47	14.25	1.23
12 0 5	1.81	1.88	-0.07	2 0 14	14.04	14.77	-0.73
11 0 5	9.36	8.13	1.23	3 0 14	13.29	12.64	0.65
10 0 5	17.00	16.46	0.55	4 0 14	1.64	1.54	0.10
9 0 5	4.17	3.22	0.95	5 0 14	23.55	21.51	2.04
8 0 5	11.66	14.25	-2.58	6 0 14	20.27	18.46	1.80
7 0 5	15.75	10.00	0.75	7 0 14	1.61	1.62	-0.00
6 0 5	44.13	43.28	0.85	8 0 14	28.20	27.30	0.91
5 0 5	31.31	30.56	0.75	9 0 14	10.92	12.84	-1.92
4 0 5	22.56	21.62	0.94	9 0 15	4.92	4.74	0.19
3 0 5	6.45	6.79	-0.33	8 0 15	6.50	7.61	-1.11
2 0 5	17.64	16.00	1.64	7 0 15	25.18	27.60	-2.42
1 0 5	6.01	6.70	-0.70	6 0 15	1.42	4.82	-3.39
0 0 6	26.79	18.72	2.07	5 0 15	24.48	22.25	2.23
1 0 6	59.88	57.59	2.29	4 0 15	12.24	11.41	0.83
2 0 6	6.68	5.71	0.96	3 0 15	3.00	1.07	-1.97
3 0 6	7.96	7.21	0.75	2 0 15	17.21	16.55	0.67
4 0 6	54.57	57.52	-2.95	1 0 15	10.21	11.00	-0.78
5 0 6	24.22	26.54	-2.32	0 0 16	29.85	25.59	4.26
6 0 6	42.65	42.75	-0.10	1 0 16	22.10	20.97	1.13
7 0 6	13.51	13.51	-0.00	2 0 16	15.89	15.41	0.49
8 0 6	10.02	9.21	0.80	3 0 16	21.33	21.85	-0.55
9 0 6	27.74	29.73	-1.99	4 0 16	2.88	3.93	-1.06
10 0 6	11.53	14.15	-2.63	5 0 16	37.69	37.56	0.12
11 0 6	2.67	4.51	-1.83	6 0 16	6.00	1.68	-1.68
12 0 6	5.03	3.57	1.46	7 0 16	7.67	7.86	-0.19
13 0 6	15.65	20.23	-4.58	8 0 16	13.20	12.25	0.95
13 0 7	11.75	14.60	-2.84	6 0 17	13.15	13.43	-0.28
12 0 7	2.10	5.05	-2.95	5 0 17	5.72	5.62	0.10
11 0 7	34.71	37.40	-2.69	4 0 17	14.70	14.25	0.45
10 0 7	8.23	6.49	1.74	3 0 17	5.28	3.04	2.24
9 0 7	17.91	19.20	-1.29	2 0 17	33.38	23.57	1.81
8 0 7	22.21	25.88	-3.67	1 0 17	0.00	0.50	-0.50
7 0 7	11.61	14.03	-2.43	0 0 18	10.49	12.14	-1.65
6 0 7	11.25	12.11	-0.86	1 0 18	17.84	14.86	2.98
5 0 7	0.00	2.91	-2.91	2 0 18	0.00	0.55	-0.55
4 0 7	24.68	23.21	1.47	3 0 18	17.63	15.51	2.12
3 0 7	49.39	47.71	1.68	4 0 18	19.33	18.43	0.90
2 0 7	36.92	38.74	-0.18	5 0 18	10.47	7.90	2.57
1 0 7	35.17	35.56	-0.39	2 0 19	16.34	18.51	-0.17
0 0 8	11.76	14.20	-2.44	1 0 19	15.10	16.31	-1.21
1 0 8	8.73	9.52	-0.79	9 0 8	13.79	15.91	-2.12
2 0 8	35.36	35.36	0.00	10 0 8	3.24	0.25	2.98
3 0 8	2.50	2.50	0.00	11 0 8	9.77	9.67	0.11
4 0 8	37.99	37.55	0.44	12 0 8	25.92	24.70	1.21
5 0 8	5.27	5.80	-0.53	13 0 8	16.84	16.87	-0.03
6 0 8	10.36	9.85	0.52	12 0 9	4.66	8.76	-4.10
7 0 8	21.51	19.41	2.10	11 0 9	20.71	19.24	1.46
8 0 8	20.03	18.79	1.24	10 0 9	5.17	5.80	-0.63

Tab. 18 (Fortsetzung)

Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ	Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ
9 0 9	25.78	24.81	0.97	6 0 13	17.99	20.16	-2.17
8 0 9	27.89	30.46	-2.57	5 0 13	3.07	8.53	-0.46
7 0 9	19.11	20.52	-1.41	4 0 13	27.73	27.81	-0.08
6 0 9	38.52	39.69	-1.17	3 0 13	7.50	6.14	1.36
5 0 9	6.99	5.00	1.99	2 1 0	105.40	102.16	3.24
4 0 9	7.87	8.62	-0.74	4 1 0	55.71	57.39	-1.68
3 0 9	8.50	8.05	0.45	6 1 0	17.98	20.74	-2.75
2 0 9	41.09	40.15	0.94	8 1 0	15.33	15.93	-0.61
1 0 9	18.88	10.91	-0.03	10 1 0	24.01	25.00	-0.99
0 0 10	31.29	28.85	2.44	12 1 0	29.22	36.32	-7.09
1 0 10	67.98	65.25	2.73	14 1 0	5.41	7.53	-1.12
1 0 10	67.98	65.25	2.73	14 1 1	15.53	16.60	-1.07
2 0 10	16.31	16.48	-0.17	13 1 1	9.55	9.84	-0.29
3 0 10	6.23	5.64	0.59	12 1 1	29.09	27.49	1.60
4 0 10	15.59	16.67	-1.08	11 1 1	2.25	1.65	0.60
5 0 10	23.10	24.59	-1.49	10 1 1	5.95	5.97	-0.02
6 0 10	0.00	0.31	-0.31	9 1 1	10.36	13.78	-3.43
7 0 10	3.11	3.77	-0.66	8 1 1	34.03	32.36	1.67
8 0 10	17.28	15.87	1.40	7 1 1	17.36	18.11	-0.75
9 0 10	25.38	26.01	-2.63	6 1 1	23.53	26.24	2.29
10 0 10	13.84	13.43	0.41	5 1 1	51.19	59.70	-1.49
11 0 10	10.73	12.95	-2.22	4 1 1	12.70	10.02	2.67
12 0 10	8.72	11.05	-2.32	3 1 1	53.01	51.77	1.24
11 0 11	25.98	26.82	-0.84	2 1 1	5.53	9.42	-0.69
10 0 11	17.01	16.76	0.25	1 1 1	3.03	10.25	-6.61
9 0 11	20.22	19.96	0.27	2 1 2	15.84	21.00	-4.15
8 0 11	22.00	22.33	-0.33	3 1 2	2.97	2.20	0.77
7 0 11	16.97	17.72	-0.76	4 1 2	8.17	6.82	1.35
6 0 11	14.97	13.93	1.04	5 1 2	40.54	38.14	2.40
5 0 11	20.94	18.15	2.79	6 1 2	17.30	18.61	-1.32
4 0 11	0.00	1.51	-1.51	7 1 2	39.25	38.85	0.41
3 0 11	7.13	4.81	2.32	8 1 2	26.53	27.71	-1.18
2 0 11	5.37	5.86	0.51	9 1 2	14.32	11.87	2.46
1 0 11	12.88	13.55	-0.67	10 1 2	17.41	16.27	1.14
0 0 12	6.98	8.21	-1.23	11 1 2	16.91	16.48	0.43
1 0 12	7.56	7.88	-0.33	12 1 2	7.20	5.59	1.62
2 0 12	15.77	15.68	3.09	13 1 2	15.84	14.86	0.98
3 0 12	30.14	30.36	-0.22	14 1 2	4.83	2.72	2.11
4 0 12	17.33	17.87	-0.53	14 1 3	7.93	10.14	-2.21
5 0 12	39.76	40.27	-0.51	13 1 3	7.65	10.53	-2.88
6 0 12	0.00	2.06	-2.06	12 1 3	3.32	8.97	-0.64
7 0 12	10.40	10.24	0.15	11 1 3	13.07	13.36	-0.28
8 0 12	19.62	16.33	3.29	10 1 3	17.18	18.44	-1.26
9 0 12	9.56	14.78	-5.22	9 1 3	26.93	30.19	-3.26
10 0 12	6.92	0.74	0.18	8 1 3	22.31	22.53	-0.22
11 0 12	1.38	1.48	-0.10	7 1 3	6.61	6.67	-0.07
10 0 13	14.33	15.71	-1.39	6 1 3	13.54	12.45	1.09
9 0 13	6.06	6.81	-0.75	5 1 3	50.00	50.45	-0.45
8 0 13	16.37	17.09	-0.72	4 1 3	4.35	4.67	-0.33
7 0 13	14.42	12.61	1.81	3 1 3	16.22	17.08	-0.86

Tab. 18 (Fortsetzung)

Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ	Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ
2 1 3	37,51	46,00	-8,49	12 1 7	4,80	5,60	-0,80
1 1 4	3,11	6,66	-3,55	13 1 7	17,86	21,12	-3,26
2 1 4	53,42	59,51	-6,09	12 1 8	0,00	0,46	-0,46
3 1 4	5,89	5,39	1,50	11 1 8	21,29	21,77	-0,48
4 1 4	20,86	22,40	-1,54	10 1 8	16,29	12,80	3,49
5 1 4	3,89	2,22	1,66	9 1 8	16,74	16,67	0,07
6 1 4	30,75	31,41	-0,67	8 1 8	12,53	12,61	-0,08
7 1 4	23,75	26,33	-2,58	7 1 8	1,69	0,93	0,76
8 1 4	16,94	16,99	-0,05	6 1 8	40,09	38,12	1,97
9 1 4	37,53	30,94	6,59	5 1 8	12,95	13,16	-0,22
10 1 4	19,35	18,64	0,71	4 1 8	22,65	20,57	2,08
11 1 4	29,32	20,54	8,78	3 1 8	4,02	6,04	-2,02
12 1 4	17,34	20,79	-3,45	2 1 8	7,17	5,71	1,46
13 1 4	3,06	3,90	-0,84	1 1 8	2,13	0,89	1,24
13 1 5	10,91	14,87	-2,04	0 1 9	27,37	29,71	-2,35
12 1 5	29,44	27,38	2,37	1 1 9	3,17	2,82	0,35
11 1 5	13,30	13,82	-0,52	2 1 9	7,98	9,90	-1,91
10 1 5	1,85	2,33	-0,48	3 1 9	14,36	14,47	-0,10
9 1 5	7,43	6,68	0,75	4 1 9	31,75	49,70	-2,95
8 1 5	20,63	20,20	0,43	5 1 9	26,66	28,42	-0,74
7 1 5	11,93	7,85	4,08	6 1 9	29,36	31,38	-2,02
6 1 5	5,78	7,91	-2,13	7 1 9	20,56	24,00	-4,55
5 1 5	10,18	8,40	1,70	6 1 9	13,38	15,67	-1,78
4 1 5	40,73	46,15	-2,58	9 1 9	9,90	6,01	1,89
3 1 5	26,85	26,92	-0,07	10 1 9	12,60	14,70	-2,10
2 1 5	20,20	31,62	-3,34	11 1 9	9,85	10,95	-1,10
1 1 5	1,45	22,80	-4,36	12 1 9	12,88	11,94	0,94
0 1 5	1,06	8,91	-0,85	12 1 10	13,71	13,61	0,11
1 1 6	34,49	33,16	-3,67	11 1 10	22,42	25,41	-2,99
2 1 6	33,93	37,82	-3,89	10 1 10	17,01	18,02	-1,01
3 1 6	30,73	41,47	-2,74	9 1 10	3,52	2,69	0,83
4 1 6	15,76	14,21	1,55	8 1 10	4,74	5,03	-0,29
5 1 6	0,62	0,56	0,07	7 1 10	13,43	18,85	-0,42
6 1 6	27,42	28,75	-1,32	6 1 10	13,35	11,47	1,87
7 1 6	24,11	24,40	-0,29	5 1 10	13,59	10,90	2,69
8 1 6	33,26	40,32	-2,76	4 1 10	9,03	9,40	-0,23
9 1 6	17,21	11,22	0,99	3 1 10	30,57	31,06	-0,50
10 1 6	19,25	16,51	2,74	2 1 10	24,09	24,32	-0,13
11 1 6	25,48	28,28	-2,80	1 1 10	35,88	33,75	2,13
12 1 6	5,15	2,80	2,27	0 1 11	13,90	13,41	0,48
13 1 6	0,44	10,20	-3,76	1 1 11	3,11	8,06	-0,95
1 1 7	32,16	34,97	-2,81	2 1 11	13,32	13,31	0,00
2 1 7	17,29	17,38	-0,09	3 1 11	17,09	14,83	2,26
3 1 7	5,10	5,56	-0,46	4 1 11	30,01	27,59	2,41
4 1 7	32,70	32,51	0,19	5 1 11	10,68	10,14	0,54
5 1 7	13,28	13,47	-0,18	6 1 11	22,40	21,03	1,37
6 1 7	20,03	24,78	-1,25	7 1 11	24,03	22,23	1,80
7 1 7	22,02	20,45	1,57	8 1 11	14,46	12,63	1,86
8 1 7	6,34	3,86	2,48	9 1 11	24,12	22,67	1,44
9 1 7	34,13	33,94	0,20	10 1 11	0,00	1,96	-1,96
10 1 7	14,61	16,32	-1,71	4 1 12	14,56	13,22	1,34
11 1 7	2,40	3,23	-0,83	3 1 12	24,30	25,13	-0,83

Tab. 18 (Fortsetzung)

Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ	Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ
2 1 12	3,10	1,95	1,15	6 1 17	4,93	4,79	0,14
1 1 12	14,67	14,64	0,03	4 1 18	0,00	1,82	-1,82
0 1 13	63,70	62,54	1,16	3 1 18	6,51	6,10	0,41
1 1 13	15,85	14,30	1,56	2 1 18	14,27	14,71	-0,45
2 1 13	24,42	21,26	3,15	1 1 18	2,03	2,60	-0,57
3 1 13	15,67	15,21	1,46	0 1 19	11,46	11,38	0,07
4 1 13	26,63	24,95	1,68	1 1 19	13,83	13,79	0,04
5 1 13	13,37	12,87	0,49	0 2 18	12,03	12,00	0,04
6 1 13	18,01	20,26	-2,24	1 2 18	15,18	13,94	1,24
7 1 13	6,90	5,13	1,77	2 2 18	0,00	0,51	-0,51
8 1 13	21,30	22,40	-1,10	3 2 18	15,58	14,77	0,81
9 1 13	1,25	2,35	-1,09	5 2 17	5,71	5,41	0,30
10 1 13	22,30	22,26	0,04	4 2 17	12,78	13,57	-0,78
9 1 14	2,30	4,61	-2,31	3 2 17	4,24	2,68	1,56
8 1 14	13,19	11,38	1,81	2 2 17	29,21	27,46	1,75
7 1 14	20,66	18,15	2,51	1 2 17	1,49	0,62	0,87
6 1 14	9,18	7,88	1,30	0 2 16	27,31	23,98	3,33
5 1 14	6,11	6,72	-0,61	1 2 16	20,04	20,02	0,02
4 1 14	1,16	0,20	0,96	2 2 16	14,38	14,20	0,18
3 1 14	18,05	18,76	-0,71	3 2 16	21,27	20,75	0,52
2 1 14	12,69	12,76	-0,07	4 2 16	2,40	3,96	-1,57
1 1 14	16,02	12,74	3,28	5 2 16	35,64	35,87	-0,24
11 1 11	13,13	11,45	1,68	6 2 16	3,42	1,47	1,95
11 1 12	2,95	5,83	-2,88	8 2 15	7,29	7,27	0,02
10 1 12	14,10	15,63	-2,47	7 2 15	24,77	26,48	-1,71
9 1 12	15,46	15,59	-0,13	6 2 15	2,41	4,67	-2,26
8 1 12	1,28	2,65	-1,37	5 2 15	24,71	21,07	2,64
7 1 12	31,76	31,85	-0,09	4 2 15	11,31	10,50	1,11
6 1 12	23,49	21,19	2,30	3 2 15	2,75	2,16	0,58
5 1 12	16,91	17,59	-0,69	2 2 15	15,19	15,33	-0,15
0 1 15	22,80	21,48	1,32	1 2 15	3,89	10,94	-2,06
1 1 15	9,60	7,10	2,50	0 2 14	21,25	20,61	0,64
2 1 15	7,69	8,04	-0,35	1 2 14	13,61	13,51	0,10
3 1 15	20,99	27,29	-3,70	2 2 14	12,37	13,44	-1,07
4 1 15	6,56	7,81	-1,23	3 2 14	12,43	11,90	0,53
5 1 15	24,32	23,61	0,71	4 2 14	0,00	2,25	-2,25
6 1 15	10,96	9,37	1,59	5 2 14	22,34	20,25	2,09
7 1 15	9,38	8,44	0,95	6 2 14	19,67	16,51	3,15
8 1 15	1,86	4,14	-2,28	7 2 14	1,22	1,36	-0,14
7 1 16	29,89	31,00	-1,11	8 2 14	28,50	26,21	2,29
6 1 16	2,96	3,04	-0,08	9 2 14	12,03	12,41	-0,38
5 1 16	10,52	10,74	-0,22	9 2 13	5,94	6,45	-0,51
4 1 16	11,12	10,15	0,97	8 2 13	15,64	16,37	-0,73
3 1 16	32,82	31,00	1,81	7 2 13	13,62	11,65	1,97
2 1 16	17,25	16,98	0,27	6 2 13	18,89	19,65	-0,77
1 1 16	20,07	19,47	0,60	5 2 13	8,18	7,77	0,41
0 1 17	42,50	40,31	2,19	4 2 13	25,71	25,48	0,23
1 1 17	2,81	2,10	0,71	3 2 13	6,62	5,38	1,25
2 1 17	16,00	13,91	2,09	2 2 13	44,94	45,22	-0,29
3 1 17	2,42	1,13	1,29	1 2 13	1,67	1,27	0,40
4 1 17	12,88	11,61	1,27	0 2 12	4,96	6,44	-1,48
5 1 17	9,47	7,47	1,99				

Tab. 18 (Fortsetzung)

Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ	Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ
1 2 12	5,27	7,85	-2,58	11 2 7	35,58	35,50	0,07
2 2 12	14,98	13,98	1,00	10 2 7	8,81	5,46	3,35
3 2 12	26,03	27,95	-1,92	9 2 7	17,07	17,65	-1,41
4 2 12	15,98	17,09	-1,11	8 2 7	22,97	23,51	-0,53
5 2 12	39,08	37,38	1,70	7 2 7	13,36	13,75	-0,39
6 2 12	9,00	1,45	-1,45	6 2 7	10,96	11,16	-0,21
7 2 12	9,61	8,85	0,76	5 2 7	8,00	2,28	-2,28
8 2 12	15,63	15,68	-2,95	4 2 7	20,32	20,61	-0,28
9 2 12	10,67	14,32	-3,65	2 2 6	2,86	5,24	-2,38
10 2 12	0,00	0,89	-0,89	3 2 6	4,13	5,70	-1,57
11 2 11	27,29	25,88	1,41	4 2 6	41,60	50,45	-8,85
10 2 11	16,24	15,80	0,44	5 2 6	28,68	23,68	-3,00
9 2 11	20,46	16,60	1,86	6 2 6	41,92	38,28	3,65
8 2 11	21,23	20,21	1,02	7 2 6	13,46	12,44	1,02
7 2 11	16,99	17,47	-0,48	8 2 6	9,71	7,73	1,98
6 2 11	13,97	12,64	1,33	9 2 6	29,03	28,19	0,84
5 2 11	23,24	17,07	3,17	10 2 6	11,22	13,11	-1,89
4 2 11	6,60	1,34	-0,74	11 2 6	2,93	3,53	-0,60
3 2 11	6,30	5,46	0,85	12 2 6	4,05	3,22	1,42
2 2 11	6,06	5,27	0,79	13 2 6	15,55	19,55	-3,99
1 2 11	10,39	12,86	-2,47	14 2 5	12,47	13,30	-0,83
2 2 10	11,80	14,65	-2,86	12 2 5	0,00	2,23	-2,23
3 2 10	4,90	4,52	0,38	11 2 5	6,58	7,97	-0,61
4 2 10	13,67	15,60	-1,93	10 2 5	13,26	16,00	2,27
5 2 10	23,05	23,03	0,01	9 2 5	4,78	3,10	1,69
6 2 10	1,48	0,13	1,35	8 2 5	12,23	13,36	-1,14
7 2 10	2,60	3,78	-1,18	7 2 5	11,07	9,49	1,58
8 2 10	17,49	15,22	2,27	6 2 5	41,91	36,90	3,01
9 2 10	25,16	26,53	-1,35	5 2 5	28,19	26,81	1,38
10 2 10	13,47	12,78	0,69	4 2 5	17,43	19,25	-1,81
11 2 10	9,79	12,19	-2,40	3 2 5	4,76	6,92	-2,14
12 2 9	5,59	8,59	-3,00	4 2 4	27,20	32,43	-5,23
11 2 9	19,77	16,16	1,61	5 2 4	35,19	35,70	-0,51
10 2 9	5,58	6,30	-0,72	6 2 4	21,18	20,46	0,72
9 2 9	25,50	22,41	3,10	7 2 4	38,97	33,53	5,44
8 2 9	23,32	28,23	-0,98	8 2 4	26,33	26,83	-1,50
7 2 9	10,31	16,22	-0,79	9 2 4	15,22	13,34	1,88
6 2 9	37,00	36,92	0,08	10 2 4	15,74	17,63	-1,89
5 2 9	6,66	4,48	2,19	11 2 4	16,48	11,60	-1,12
4 2 9	6,69	7,94	-1,25	12 2 4	18,51	11,31	-0,80
3 2 9	6,70	7,19	-0,49	13 2 4	15,79	15,07	0,72
3 2 8	2,26	2,25	0,01	13 2 3	7,98	11,64	-3,66
4 2 8	32,26	33,98	-1,72	12 2 3	19,54	21,46	-1,92
5 2 8	4,57	4,64	-0,07	11 2 3	18,27	21,32	-3,05
6 2 8	9,31	9,16	0,14	10 2 3	26,24	26,98	-0,74
7 2 8	20,35	17,74	2,61	9 2 3	19,53	9,84	0,69
8 2 8	21,26	18,05	3,21	8 2 3	8,01	5,30	2,70
9 2 8	14,46	15,15	-0,69	7 2 3	31,72	32,71	-0,99
10 2 8	2,56	0,50	2,06	6 2 3	1,31	0,21	1,10
11 2 8	9,08	9,03	0,05	5 2 3	0,79	0,10	0,69
12 2 8	24,16	23,69	0,47	4 2 3	20,35	21,22	-0,87
12 2 7	2,36	4,91	-2,55				

Tab. 19 Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden der Phase CaLiGe_2

Reflex	F_{beo}	F_{ber}	Δ	Reflex	F_{beo}	F_{ber}	Δ
2 0 0	126.40	156.16	-29.76	1 0 6	106.03	119.98	-13.95
4 0 0	33.62	25.74	9.89	2 0 6	28.18	19.96	8.23
6 0 0	34.07	43.87	-10.21	3 0 6	28.52	24.26	4.26
8 0 0	36.48	46.09	-10.39	4 0 6	38.05	105.83	-7.78
10 0 0	30.00	63.72	-13.72	5 0 6	29.01	21.08	7.92
1 0 1	41.07	36.98	4.09	6 0 6	34.10	91.73	-2.37
2 0 1	34.71	29.00	5.71	7 0 6	23.55	18.11	5.43
3 0 1	34.00	42.18	-11.82	8 0 6	19.90	17.78	2.12
4 0 1	41.95	34.74	7.21	9 0 6	35.98	41.89	-5.91
5 0 1	60.57	56.66	3.91	1 0 7	45.62	39.63	5.99
6 0 1	16.30	11.54	4.77	2 0 7	79.12	77.14	1.99
7 0 1	86.13	94.09	-7.96	3 0 7	66.75	67.10	-0.36
8 0 1	69.27	63.53	5.74	4 0 7	49.27	42.53	6.74
9 0 1	61.49	72.24	-10.75	5 0 7	25.89	26.29	-0.40
10 0 1	48.93	66.53	-17.60	6 0 7	44.53	41.97	2.57
0 0 2	6.17	3.80	2.37	7 0 7	15.59	16.50	-0.92
1 0 2	86.97	108.42	-21.45	8 0 7	65.34	78.11	-12.77
2 0 2	44.72	42.23	2.49	0 0 8	90.62	99.84	-9.23
3 0 2	83.67	83.43	0.24	1 0 8	5.42	15.09	-9.67
4 0 2	91.53	93.48	-1.95	2 0 8	66.46	96.40	-9.94
5 0 2	30.20	23.04	7.16	3 0 8	7.01	4.61	2.40
6 0 2	15.94	77.59	-1.65	4 0 8	50.73	45.83	4.90
7 0 2	30.44	24.90	5.54	5 0 8	18.83	17.85	0.98
8 0 2	26.80	21.40	5.40	6 0 8	6.67	1.93	4.73
9 0 2	4.73	0.47	4.26	7 0 8	24.22	24.40	-0.18
10 0 2	18.66	23.66	-5.00	8 0 8	14.10	11.75	2.35
1 0 3	85.86	92.56	-6.71	1 0 9	24.45	21.41	3.04
2 0 3	74.47	77.89	-3.42	2 0 9	67.68	61.38	6.30
3 0 3	121.30	145.92	-24.42	3 0 9	24.90	18.59	6.31
4 0 3	66.42	61.87	4.54	4 0 9	27.53	20.88	6.65
5 0 3	23.80	24.20	-0.40	5 0 9	19.11	13.98	5.14
6 0 3	29.21	28.60	0.61	6 0 9	61.65	53.55	8.10
7 0 3	57.21	51.34	5.86	7 0 9	61.71	71.86	-10.15
8 0 3	31.84	29.77	2.08	0 0 10	33.30	54.07	-0.78
9 0 3	29.89	27.05	2.84	1 0 10	114.29	122.41	-8.12
10 0 3	33.71	56.12	-22.41	2 0 10	47.01	44.04	2.98
1 0 4	91.79	91.60	0.19	3 0 10	23.24	18.94	4.30
2 0 4	36.11	28.27	7.84	4 0 10	14.93	18.42	-3.49
3 0 4	19.13	11.94	7.19	5 0 10	47.59	45.79	1.80
4 0 4	81.88	84.16	-2.28	6 0 10	30.62	26.65	3.97
5 0 4	37.03	30.25	6.77	1 0 11	31.43	12.47	18.96
6 0 4	105.90	118.01	-12.12	2 0 11	5.47	5.17	0.30
7 0 4	37.45	34.84	2.61	3 0 11	38.34	38.04	0.30
8 0 4	80.60	79.20	1.40	4 0 11	21.63	14.85	6.78
9 0 4	34.97	27.64	7.34	5 0 11	38.72	41.86	-3.15
10 0 4	4.23	2.83	1.40	6 0 11	34.68	43.12	-8.43
1 0 5	40.32	32.62	7.71	0 0 12	22.64	18.46	4.18
2 0 5	31.12	31.65	-0.54	1 0 12	4.94	6.75	-1.81
3 0 5	63.25	53.58	9.67	2 0 12	22.45	18.60	3.85
4 0 5	72.48	70.49	1.98	3 0 12	62.41	67.13	-4.72
5 0 5	58.03	48.77	9.26	4 0 12	62.35	90.47	-28.13
6 0 5	62.65	65.50	-2.84	1 0 13	11.60	8.62	2.98
7 0 5	5.75	2.50	3.25	2 0 13	76.18	88.56	-12.38
8 0 5	24.14	25.06	-0.92	3 0 13	25.46	27.86	-2.40
9 0 5	18.95	17.30	1.66	4 0 12	3.75	4.00	-0.26
0 0 6	39.63	33.11	6.52				

Tab. 20 Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden
der Phase Ca_2LiSi_3

Reflex	F_{beo}	F_{ber}	Δ	Reflex	F_{beo}	F_{ber}	Δ
2 0 0	59.21	59.47	-0.26	2 4 0	37.50	33.04	4.47
4 0 0	95.33	111.12	-15.79	3 4 0	80.47	79.02	1.45
6 0 0	23.90	23.56	0.34	4 4 0	79.33	80.01	-0.68
8 0 0	3.57	2.50	1.07	5 4 0	86.20	83.72	2.47
10 0 0	45.09	41.47	3.62	6 4 0	13.48	15.18	-1.70
12 0 0	5.25	2.94	2.31	7 4 0	34.12	33.66	0.46
14 0 0	32.21	31.12	1.09	8 4 0	57.14	51.46	5.68
1 1 0	8.52	10.87	-2.34	9 4 0	63.48	57.12	6.36
2 1 0	14.26	12.77	1.49	10 4 0	12.66	9.92	2.74
3 1 0	18.45	24.27	-5.81	11 4 0	15.14	13.84	1.30
4 1 0	77.32	89.43	-12.11	12 4 0	9.45	6.71	2.74
5 1 0	54.48	58.71	-4.24	13 4 0	18.48	14.68	3.79
6 1 0	72.97	74.76	-1.79	14 4 0	27.81	16.59	11.23
7 1 0	70.09	70.39	-0.30	1 5 0	82.88	77.09	5.79
8 1 0	20.95	21.88	-0.93	2 5 0	130.54	141.03	-10.49
9 1 0	58.63	56.01	2.61	3 5 0	30.40	31.52	-1.12
10 1 0	49.90	47.45	2.45	4 5 0	23.07	20.43	2.64
11 1 0	65.41	60.87	4.54	5 5 0	30.02	28.23	1.80
12 1 0	9.05	7.95	1.10	6 5 0	55.13	56.67	-1.54
13 1 0	4.47	3.21	1.26	7 5 0	43.76	42.22	1.54
14 1 0	7.37	9.79	-2.42	8 5 0	21.04	19.67	1.36
0 2 0	17.88	17.31	0.57	9 5 0	22.08	21.75	0.33
1 2 0	30.47	30.85	-0.37	10 5 0	3.92	3.08	0.84
2 2 0	13.90	14.34	-0.44	11 5 0	3.61	6.91	-3.30
3 2 0	19.41	23.74	-4.33	12 5 0	33.81	29.84	3.97
4 2 0	10.75	12.08	-1.33	13 5 0	2.30	0.90	1.40
5 2 0	40.35	43.26	-2.90	0 6 0	13.66	14.08	-0.42
6 2 0	26.72	26.29	0.43	1 6 0	48.70	46.37	2.33
7 2 0	17.08	15.09	1.99	2 6 0	17.86	16.66	1.20
8 2 0	5.17	7.10	-1.93	3 6 0	21.26	19.97	1.29
9 2 0	23.44	20.53	2.86	4 6 0	12.87	13.07	-0.20
10 2 0	5.70	3.52	2.18	5 6 0	3.62	8.97	-5.35
11 2 0	53.89	55.86	-1.97	6 6 0	60.87	62.63	-1.76
12 2 0	17.74	12.55	5.24	7 6 0	54.54	52.25	2.28
13 2 0	12.27	11.37	0.90	8 6 0	45.97	41.95	4.01
14 2 0	29.85	31.10	-1.25	9 6 0	50.62	47.74	2.88
1 3 0	28.73	28.09	0.64	10 6 0	46.25	42.30	3.95
2 3 0	24.18	26.18	-2.00	11 6 0	44.54	38.64	5.90
3 3 0	27.91	25.49	2.42	12 6 0	51.42	46.90	4.51
4 3 0	24.72	25.07	-0.36	1 7 0	21.76	24.63	-2.87
5 3 0	4.07	5.81	-1.74	2 7 0	11.08	11.54	-0.46
6 3 0	27.32	26.05	1.28	3 7 0	33.02	37.13	-4.11
7 3 0	15.55	16.84	-1.29	4 7 0	3.73	7.27	-3.54
8 3 0	33.17	30.28	2.88	5 7 0	3.86	2.07	1.79
9 3 0	36.32	34.99	1.33	6 7 0	13.76	7.96	5.81
10 3 0	49.70	41.95	7.75	7 7 0	22.81	23.89	-1.09
11 3 0	3.89	1.79	2.10	8 7 0	36.14	36.64	-0.50
12 3 0	3.52	4.30	-0.78	9 7 0	7.62	5.97	1.65
13 3 0	66.35	61.77	4.58	10 7 0	23.02	23.70	-0.68
14 3 0	46.63	45.01	1.62	11 7 0	16.73	18.08	-1.35
0 4 0	31.36	23.03	8.33	12 7 0	27.11	27.41	-0.30
1 4 0	3.34	5.79	-2.45	0 8 0	21.87	23.46	-1.60

Tab. 20 (Fortsetzung)

Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ	Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ
1 8 0	3.77	3.59	0.17	13 0 1	36.03	38.29	-2.26
2 8 0	12.05	1.79	10.26	0 1 1	42.36	35.32	7.04
3 8 0	5.46	7.29	-1.80	1 1 1	40.74	34.94	5.81
4 8 0	23.71	28.05	-4.34	2 1 1	43.22	46.26	-3.04
5 8 0	16.05	18.83	-2.78	3 1 1	62.74	65.76	-3.02
6 8 0	18.03	16.79	1.24	4 1 1	74.22	79.15	-4.93
7 8 0	49.32	49.07	0.25	5 1 1	6.45	5.91	0.55
8 8 0	29.48	27.05	2.43	6 1 1	30.83	30.10	0.73
9 8 0	24.78	17.77	7.02	7 1 1	50.42	50.39	0.03
10 8 0	3.06	1.14	1.92	8 1 1	39.94	41.82	-1.88
11 8 0	35.25	32.82	2.43	9 1 1	31.20	28.76	2.44
1 9 0	44.05	48.02	-3.97	10 1 1	9.66	6.81	2.85
2 9 0	74.95	78.17	-3.22	11 1 1	16.32	17.62	-1.29
3 9 0	43.73	43.79	-0.06	12 1 1	30.40	26.77	3.64
4 9 0	22.81	23.86	-1.05	13 1 1	12.46	12.14	0.33
5 9 0	24.67	29.23	-4.56	1 2 1	21.83	10.80	5.03
6 9 0	26.75	25.10	3.65	2 2 1	100.42	100.61	-0.19
7 9 0	51.47	50.95	0.52	3 2 1	69.48	73.75	-5.26
8 9 0	15.42	14.67	0.75	4 2 1	64.84	65.05	-0.21
9 9 0	3.04	4.00	-0.96	5 2 1	33.63	34.86	-1.23
10 9 0	2.46	2.20	0.25	6 2 1	16.76	15.62	1.14
0 10 0	44.73	45.22	-0.49	7 2 1	97.73	98.09	-0.36
1 10 0	27.80	26.56	1.25	8 2 1	22.86	21.07	1.79
2 10 0	32.47	34.00	-1.53	9 2 1	18.97	19.62	-0.65
3 10 0	50.10	50.42	-0.33	10 2 1	19.33	19.36	-0.04
4 10 0	59.59	65.52	-6.02	11 2 1	63.99	60.12	3.87
5 10 0	37.66	42.01	-4.35	12 2 1	14.61	15.18	-0.57
6 10 0	23.70	25.31	-1.62	13 2 1	13.92	13.73	0.20
7 10 0	10.41	8.40	1.92	0 3 1	146.48	152.30	-5.82
8 10 0	43.80	39.98	3.82	1 3 1	76.83	70.60	6.23
9 10 0	36.36	36.13	0.23	2 3 1	43.24	39.18	4.07
1 11 0	24.95	29.50	-4.55	3 3 1	46.09	44.17	0.91
2 11 0	16.93	19.69	-0.76	4 3 1	55.14	55.46	-0.32
3 11 0	26.13	32.55	-6.42	5 3 1	31.56	31.91	-0.35
4 11 0	8.54	9.99	-1.45	6 3 1	43.05	40.05	2.98
5 11 0	12.28	15.24	-2.95	7 3 1	41.49	43.66	-1.56
6 11 0	3.00	2.00	1.00	8 3 1	24.29	19.14	5.14
7 11 0	12.28	16.71	-4.43	9 3 1	74.27	69.24	5.03
8 11 0	43.74	50.68	-6.94	10 3 1	7.76	6.27	1.49
0 12 0	9.18	13.06	-3.39	11 3 1	9.16	24.07	-14.92
1 12 0	19.21	23.37	-5.16	12 3 1	25.72	22.43	3.29
2 12 0	6.29	8.16	-1.87	13 3 1	44.41	41.42	2.99
3 12 0	12.05	15.42	-3.37	1 4 1	14.99	14.11	0.88
4 12 0	2.82	4.64	-1.83	2 4 1	46.63	47.88	-1.25
5 12 0	20.87	26.98	-6.11	3 4 1	46.87	45.63	1.24
6 12 0	10.60	16.75	-6.08	4 4 1	46.72	49.50	-2.78
7 12 0	23.20	30.97	-7.77	5 4 1	48.57	48.52	0.05
8 12 0	36.30	38.07	-1.77	6 4 1	37.17	38.56	-1.39
9 12 0	11.02	10.85	0.17	7 4 1	2.82	1.35	1.47
10 12 0	21.18	21.22	-0.03	8 4 1	49.38	47.66	1.72
11 12 0	48.73	46.94	1.73	9 4 1	44.27	42.44	1.83
0 13 0	24.10	23.79	0.31	10 4 1	39.70	42.06	-2.36

Tab. 20 (Fortsetzung)

Reflex				F _{beo}	F _{ber}	Δ	Reflex				F _{beo}	F _{ber}	Δ
11	4	1		17.73	15.52	2.18	3	9	1		19.33	19.34	-0.01
12	4	1		2.97	1.87	1.10	4	9	1		16.63	23.62	-6.93
13	4	1		14.45	12.57	1.88	5	9	1		23.27	22.23	1.04
0	5	1		6.67	1.03	5.64	6	9	1		42.21	48.65	-6.44
1	5	1		5.85	4.34	1.50	7	9	1		23.85	22.65	1.20
2	5	1		12.02	12.20	-0.12	8	9	1		26.37	29.12	-2.75
3	5	1		6.75	3.63	3.06	9	9	1		20.66	21.10	-0.45
4	5	1		25.17	25.95	-0.79	10	9	1		46.24	42.22	-1.93
5	5	1		5.82	7.63	-1.83	1	10	1		7.33	9.55	-2.16
6	5	1		17.62	17.17	0.45	2	10	1		9.48	16.31	-6.83
7	5	1		38.37	35.17	2.70	3	10	1		6.52	2.54	4.08
8	5	1		9.61	7.88	1.73	4	10	1		4.57	4.37	0.21
9	5	1		8.34	6.99	1.35	5	10	1		35.73	37.86	-2.13
10	5	1		6.85	4.35	1.49	6	10	1		2.62	1.35	0.76
11	5	1		63.45	63.17	0.23	7	10	1		13.06	13.54	-0.28
12	5	1		35.05	33.30	1.74	8	10	1		6.52	6.32	0.20
1	6	1		64.71	61.58	3.13	9	10	1		41.87	37.82	4.05
2	6	1		63.76	64.74	-4.92	0	11	1		59.21	70.70	-11.49
3	6	1		9.92	9.11	0.81	1	11	1		7.08	2.99	4.09
4	6	1		11.98	11.31	0.67	2	11	1		22.06	25.11	-3.05
5	6	1		24.34	24.61	-0.28	3	11	1		15.74	17.34	-1.60
6	6	1		45.06	42.98	2.02	4	11	1		31.16	31.97	-0.81
7	6	1		21.42	24.42	-3.00	5	11	1		15.04	18.63	-3.59
8	6	1		28.95	26.49	2.49	6	11	1		13.61	19.54	-0.94
9	6	1		11.53	10.13	1.39	7	11	1		22.33	18.53	3.65
10	6	1		20.77	29.16	-8.33	1	12	1		10.40	13.31	-2.90
11	6	1		23.09	18.15	4.85	2	12	1		27.74	32.44	-4.70
12	6	1		14.24	12.75	2.09	3	12	1		34.78	36.92	-2.14
0	7	1		25.27	22.52	2.75	4	12	1		47.15	49.23	-2.14
1	7	1		4.24	3.77	0.47	5	12	1		19.31	22.37	-4.06
2	7	1		15.55	18.59	-0.13	0	13	1		11.44	20.47	-8.96
3	7	1		59.33	63.49	-3.36	1	13	1		30.43	45.93	-6.33
4	7	1		7.35	5.34	2.01	2	13	1		18.52	22.73	-4.21
5	7	1		95.28	104.44	-8.16	3	13	1		41.29	45.63	-4.35
6	7	1		13.58	14.30	-0.72	4	13	1		83.05	91.32	-8.27
7	7	1		4.83	6.41	-1.58	6	13	2		23.45	19.68	3.77
8	7	1		4.73	4.25	0.48	8	13	2		2.71	1.49	1.21
9	7	1		67.55	64.95	2.71	10	13	2		44.96	37.35	7.61
10	7	1		17.21	14.24	3.57	12	13	2		5.52	3.67	2.45
11	7	1		11.56	10.41	1.15	1	14	2		7.34	7.84	-0.49
1	8	1		52.55	50.10	2.45	2	14	2		10.14	11.15	-1.01
2	8	1		58.00	59.41	-1.36	3	14	2		16.97	17.70	-0.72
3	8	1		23.29	29.74	-1.46	4	14	2		66.58	74.03	-7.45
4	8	1		3.03	2.77	0.25	5	14	2		50.15	50.56	-0.41
5	8	1		25.65	25.50	0.95	6	14	2		65.69	65.45	0.24
6	8	1		45.68	52.69	-7.01	7	14	2		63.81	61.12	2.69
7	8	1		18.80	18.44	0.35	8	14	2		21.39	19.12	2.27
8	8	1		28.17	22.59	5.58	9	14	2		58.13	50.49	7.71
9	8	1		34.36	36.03	-1.07	10	14	2		47.93	43.27	4.71
10	8	1		22.99	19.25	3.74	11	14	2		63.75	57.10	6.65
11	8	1		35.65	30.83	4.77	12	14	2		8.94	6.42	2.52
0	9	1		49.51	53.08	-3.57	13	14	2		3.30	4.30	-0.91
1	9	1		13.62	11.94	1.08	0	15	2		10.28	12.30	-6.98
2	9	1		4.83	1.30	3.53	1	15	2		25.42	23.11	2.32

Tab. 20 (Fortsetzung)

Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ	Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ
2 2 2	12.95	9.69	3.26	4 5 2	14.45	12.63	1.78
3 2 2	14.13	17.03	1.10	5 5 2	5.55	5.78	-2.09
4 2 2	8.65	9.53	-0.87	6 6 2	54.03	56.74	-2.71
5 2 2	35.86	37.22	-0.36	7 6 2	49.45	48.66	0.77
6 2 2	23.82	20.73	3.09	8 6 2	41.04	39.34	1.69
7 2 2	15.97	14.38	1.09	9 6 2	46.73	43.40	3.47
8 2 2	2.74	6.25	-3.52	10 6 2	33.75	40.27	-0.51
9 2 2	20.27	17.63	2.64	11 6 2	36.57	36.52	0.15
10 2 2	2.75	2.43	0.27	1 7 2	18.67	22.01	-3.34
11 2 2	56.73	53.11	3.62	2 7 2	12.00	11.38	-1.57
12 2 2	15.65	11.31	3.85	3 7 2	22.81	33.63	-3.37
13 2 2	10.79	10.25	-0.16	4 7 2	7.81	7.40	0.43
1 3 2	24.16	20.36	3.29	5 7 2	7.93	1.42	6.52
2 3 2	20.90	19.27	1.62	6 7 2	17.45	8.93	1.56
3 3 2	27.75	21.43	2.27	7 7 2	13.77	21.85	-2.08
4 3 2	20.82	20.77	0.19	8 7 2	31.40	32.96	-1.56
5 3 2	3.24	2.67	0.57	9 7 2	4.72	6.30	-1.28
6 3 2	23.54	23.46	0.12	10 7 2	21.74	24.11	-2.82
7 3 2	11.85	15.23	-3.34	1 8 2	16.6	22.33	-5.67
8 3 2	32.42	26.94	5.48	2 8 2	7.8	1.45	6.41
9 3 2	35.05	32.52	3.03	3 8 2	2.83	0.05	2.75
10 3 2	44.45	39.47	4.97	4 8 2	7.43	7.69	-0.27
11 3 2	2.46	2.31	0.15	5 8 2	21.75	24.30	-2.54
12 3 2	5.01	3.96	1.06	6 8 2	13.62	16.79	-3.16
13 3 2	52.48	57.94	-5.45	7 8 2	15.77	16.45	-0.67
1 4 2	24.44	20.23	4.15	8 8 2	44.51	44.71	-0.20
2 4 2	5.34	4.70	0.64	9 8 2	22.92	24.73	0.19
3 4 2	30.61	28.82	1.99	10 8 2	27.65	17.28	4.37
4 4 2	70.79	68.55	2.14	1 9 2	30.67	44.40	-4.63
5 4 2	72.49	70.03	2.46	2 9 2	61.63	71.77	-10.08
6 4 2	73.95	71.57	2.36	3 9 2	37.66	39.06	-1.20
7 4 2	14.25	12.51	2.24	4 9 2	27.92	21.90	0.12
8 4 2	21.05	30.43	-1.48	5 9 2	22.24	25.38	-3.14
9 4 2	50.21	47.88	2.33	6 9 2	24.54	27.99	2.55
10 4 2	56.95	51.98	4.97	7 9 2	43.33	50.36	-1.54
11 4 2	11.73	8.09	3.65	8 9 2	14.77	13.42	0.15
12 4 2	13.59	11.86	1.73	9 10 2	34.55	43.32	-6.74
13 4 2	7.54	6.54	1.00	1 10 2	22.17	22.69	-0.57
1 5 2	72.99	66.55	6.43	2 10 2	28.59	32.63	-4.04
2 5 2	113.79	121.00	-2.21	3 10 2	42.61	48.77	-6.12
3 5 2	25.61	27.20	-1.59	4 10 2	54.84	60.19	-5.35
4 5 2	20.00	19.16	0.84	5 10 2	31.52	37.97	-3.39
5 5 2	25.15	23.49	1.66	6 10 2	22.35	24.34	-1.99
6 5 2	50.05	51.72	-1.68	7 10 2	8.35	7.36	-1.04
7 5 2	39.32	39.50	-1.28	8 10 2	36.56	36.74	-2.09
8 5 2	19.42	18.25	1.14	1 11 2	22.52	26.45	-5.55
9 5 2	18.76	18.32	-0.05	2 11 2	17.73	19.20	-1.16
10 5 2	2.49	3.13	-0.59	3 11 2	23.17	30.81	-7.71
11 5 2	5.25	5.70	-0.44	4 11 2	6.17	11.32	-3.21
12 5 2	31.57	29.52	1.68	5 11 2	17.05	14.49	3.56
13 5 2	14.03	12.25	1.75	6 12 2	7.14	10.00	-2.55
1 6 2	33.74	38.45	-0.32	7 12 2	14.94	20.84	-5.90
2 6 2	14.84	12.37	2.52	8 12 2	1.61	5.21	-4.53
3 6 2	17.29	16.10	-0.61	9 12 2	1.61	14.24	-3.63

Tab. 21 Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden
der Phase Ca_2LiGe_3

Reflex	F_{beo}	F_{ber}	Δ	Reflex	F_{beo}	F_{ber}	Δ
2 0 0	96,40	120,08	-23,68	8 4 0	124,88	132,06	-7,18
4 0 0	155,35	204,54	-49,20	9 4 0	57,19	52,59	4,59
6 0 0	35,67	30,76	4,92	10 4 0	30,07	39,60	-10,47
8 0 0	26,26	25,58	0,68	11 4 0	31,39	19,79	11,60
10 0 0	55,07	55,08	-0,01	12 4 0	39,93	32,54	7,39
12 0 0	62,97	55,65	7,32	13 4 0	23,29	19,74	3,56
14 0 0	25,87	23,00	2,87	1 5 0	156,05	156,01	0,05
1 1 0	13,36	10,09	3,27	2 5 0	251,31	246,42	4,89
4 1 0	122,85	159,76	-36,91	4 5 0	41,06	33,38	7,68
5 1 0	104,68	110,59	-5,92	6 5 0	84,00	100,99	-16,99
6 1 0	144,57	161,34	-16,77	7 5 0	63,82	74,50	-10,68
7 1 0	56,85	52,46	4,39	8 5 0	50,83	51,36	-0,52
8 1 0	37,37	37,17	0,20	9 5 0	32,86	24,87	7,99
9 1 0	116,13	124,05	-7,92	10 5 0	39,57	34,16	5,39
10 1 0	62,54	60,69	1,84	11 5 0	17,43	14,02	3,41
12 1 0	37,62	30,70	6,92	12 5 0	57,54	55,20	2,35
13 1 0	15,48	12,19	3,29	13 5 0	46,48	47,73	-1,25
14 1 0	23,28	20,74	2,54	0 6 0	67,17	54,32	12,86
0 2 0	29,54	21,38	8,15	1 6 0	51,22	42,31	8,92
1 2 0	7,67	0,86	6,81	2 6 0	30,91	21,12	9,78
2 2 0	35,07	26,39	6,68	3 6 0	33,87	30,53	3,33
3 2 0	42,37	41,01	1,35	4 6 0	31,79	26,66	5,13
4 2 0	15,81	14,11	1,70	5 6 0	39,32	35,74	3,58
5 2 0	78,12	99,07	-20,94	6 6 0	39,18	109,83	-20,66
6 2 0	58,70	51,86	6,84	7 6 0	103,94	121,79	-17,85
7 2 0	44,02	44,87	-0,85	8 6 0	42,32	36,77	5,55
8 2 0	12,03	17,29	-5,26	9 6 0	61,10	60,42	0,68
9 2 0	31,57	27,75	3,82	10 6 0	106,27	120,37	-14,10
10 2 0	85,67	81,51	4,16	11 6 0	77,93	75,62	2,32
11 2 0	76,16	63,25	6,90	12 6 0	59,58	55,81	3,77
12 2 0	12,36	8,18	4,18	2 7 0	42,78	35,82	6,95
13 2 0	10,68	2,61	8,07	3 7 0	73,62	73,00	0,62
14 2 0	90,41	105,53	-15,11	4 7 0	77,15	75,59	1,56
1 3 0	67,53	59,61	7,92	5 7 0	31,03	29,32	1,71
2 3 0	47,64	36,90	10,74	6 7 0	46,31	42,54	3,78
3 3 0	17,31	11,35	5,96	7 7 0	42,31	44,31	-2,01
4 3 0	33,12	25,84	7,28	8 7 0	9,45	8,67	0,78
5 3 0	41,22	41,01	0,21	9 7 0	13,28	20,86	-2,58
6 3 0	53,16	56,54	-3,38	10 7 0	46,34	43,82	2,52
7 3 0	11,42	11,98	-0,57	11 7 0	14,77	11,29	3,49
8 3 0	100,75	113,66	-12,91	12 7 0	72,39	63,99	8,40
9 3 0	54,77	48,86	5,91	0 8 0	74,03	72,07	1,96
10 3 0	51,96	39,94	12,02	1 8 0	42,64	34,67	7,97
11 3 0	13,11	6,19	6,92	2 8 0	29,24	23,26	5,99
0 4 0	68,98	76,40	-12,58	3 8 0	22,02	17,96	4,04
1 4 0	52,14	39,63	12,51	4 8 0	13,00	6,43	6,57
2 4 0	84,50	85,77	-1,27	5 8 0	66,90	67,39	-0,49
3 4 0	118,44	122,17	-3,73	6 8 0	25,48	29,77	-4,29
4 4 0	174,98	168,76	6,22	7 8 0	88,48	100,94	-12,47
5 4 0	17,09	83,66	-66,58	8 8 0	31,67	23,67	8,00
6 4 0	33,14	33,16	-0,01	9 8 0	26,26	22,87	3,39
7 4 0	41,57	39,26	2,31	10 8 0	52,77	51,17	1,61

Tab. 21 (Fortsetzung)

Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ	Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Δ
11 8 0	56,28	58,42	-2,14	7 10 0	28,24	21,70	6,54
1 9 0	92,87	88,33	4,55	8 10 0	76,38	83,93	-7,55
2 9 0	141,73	153,70	-11,97	9 10 0	42,34	39,90	2,43
3 9 0	53,20	58,58	-4,61	1 11 0	44,59	38,91	5,67
4 9 0	25,81	19,44	7,37	2 11 0	44,15	41,47	2,68
5 9 0	18,95	10,45	8,50	3 11 0	43,32	39,42	3,90
6 9 0	51,96	87,73	-5,77	4 11 0	12,12	10,91	1,21
7 9 0	61,16	58,35	2,81	5 11 0	16,33	13,40	2,93
8 9 0	25,36	21,45	3,91	6 11 0	39,45	43,79	-4,34
9 9 0	49,29	47,21	2,07	7 11 0	31,21	29,02	2,19
10 9 0	27,24	24,53	2,71	8 11 0	99,73	132,98	-33,25
0 10 0	60,00	53,68	6,32	0 12 0	11,48	14,04	-2,56
1 10 0	61,46	51,85	9,61	1 12 0	92,49	70,27	22,22
2 10 0	72,12	67,51	4,61	2 12 0	27,42	28,07	-0,65
3 10 0	97,93	111,97	-14,03	3 12 0	63,53	79,78	-16,25
4 10 0	98,55	104,45	-5,90	4 12 0	17,75	20,42	-2,67
5 10 0	70,44	74,85	-4,41	5 12 0	28,33	30,20	-1,87
6 10 0	56,52	59,69	-3,17	6 12 0	22,78	19,88	2,90

Tab. 22 Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden der Phase $\text{Ca}_{0.9}\text{Li}_{0.13}\text{Ge}_{1.97}$
(Die Indizierung bezieht sich auf die orthorhombisch basiszentrierte Aufstellung)

Reflex	F_{beo}	F_{ber}	Reflex	F_{beo}	F_{ber}
0 2 0	24.663	25.278	0 4 4	103.256	115.547
0 4 0	25.457	22.032	0 6 4	78.324	67.984
0 6 0	176.841	164.489	0 8 4	83.554	78.448
0 8 0	19.910	13.731	0 2 5	40.370	42.883
0 2 1	75.636	68.864	0 4 5	39.331	36.410
0 4 1	76.958	73.903	0 6 5	27.559	27.249
0 6 1	58.601	47.256	0 8 6	100.260	108.022
0 8 1	99.627	124.008	0 2 6	92.988	79.578
0 2 2	105.259	124.358	0 4 7	80.578	80.294
0 4 2	98.443	97.836	0 6 7	79.728	78.468
0 6 2	91.956	77.382	0 8 8	102.664	96.594
0 8 2	79.225	67.874	0 2 8	71.927	64.876
0 2 3	115.002	130.422	0 4 8	63.783	60.015
0 4 3	101.863	107.333	0 6 8	80.651	79.471
0 6 3	79.785	73.345	0 8 9	81.866	77.575
0 8 3	88.599	105.698	0 2 9	79.320	78.117
0 2 4	114.425	132.508	0 4 9	164.257	161.118
0 4 4			0 6 9		
0 6 4			0 8 9		
0 8 4			0 2 9		
0 2 5			0 4 9		
0 4 5			0 6 9		
0 6 5			0 8 9		
0 8 5			0 2 9		
0 2 6			0 4 9		
0 4 6			0 6 9		
0 6 6			0 8 9		
0 8 6			0 2 9		
0 2 7			0 4 9		
0 4 7			0 6 9		
0 6 7			0 8 9		
0 8 7			0 2 9		
0 2 8			0 4 9		
0 4 8			0 6 9		
0 6 8			0 8 9		
0 8 8			0 2 9		
0 2 9			0 4 9		
0 4 9			0 6 9		
0 6 9			0 8 9		
0 8 9			0 2 9		
0 2 0			0 4 9		
0 4 0			0 6 9		
0 6 0			0 8 9		
0 8 0			0 2 9		
0 2 1			0 4 9		
0 4 1			0 6 9		
0 6 1			0 8 9		
0 8 1			0 2 9		
0 2 2			0 4 9		
0 4 2			0 6 9		
0 6 2			0 8 9		
0 8 2			0 2 9		
0 2 3			0 4 9		
0 4 3			0 6 9		
0 6 3			0 8 9		
0 8 3			0 2 9		
0 2 4			0 4 9		
0 4 4			0 6 9		
0 6 4			0 8 9		
0 8 4			0 2 9		
0 2 5			0 4 9		
0 4 5			0 6 9		
0 6 5			0 8 9		
0 8 5			0 2 9		
0 2 6			0 4 9		
0 4 6			0 6 9		
0 6 6			0 8 9		
0 8 6			0 2 9		
0 2 7			0 4 9		
0 4 7			0 6 9		
0 6 7			0 8 9		
0 8 7			0 2 9		
0 2 8			0 4 9		
0 4 8			0 6 9		
0 6 8			0 8 9		
0 8 8			0 2 9		
0 2 9			0 4 9		
0 4 9			0 6 9		
0 6 9			0 8 9		
0 8 9			0 2 9		

Tab. 24 (Fortsetzung)

Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Reflex	F _{beo}	F _{ber}			
0 4	35.321	46.894	0 8	-11.913	0 8	1 44.247	38.272	05.974
0 4	11.113	11.975	0 8	-00.842	0 8	2 06.939	10.893	-03.954
0 5	22.076	27.029	1 2	02.047	1 2	1 74.634	73.434	01.205
0 5	80.643	73.458	1 2	07.185	1 2	2 81.158	81.711	-00.553
0 5	71.495	71.489	1 3	01.007	1 3	3 58.948	64.295	-05.347
0 5	32.334	26.728	1 3	05.665	1 3	4 62.394	65.804	-03.410
0 5	00.000	24.329	1 4	-04.329	1 4	5 00.000	03.069	-03.069
0 5	13.867	18.877	1 4	-00.010	1 4	6 33.252	45.963	-12.381
0 6	71.244	73.964	1 6	-02.716	1 6	7 32.674	41.211	-08.837
0 6	43.441	52.284	1 0	-08.843	1 0	8 86.490	78.881	08.009
0 6	00.000	09.370	1 1	-09.170	1 1	1 68.958	84.088	-17.130
0 6	00.000	07.585	1 2	-07.585	1 2	2 57.474	44.808	12.666
0 6	37.409	38.946	1 3	-01.136	1 3	3 35.965	36.553	-00.988
0 6	52.739	67.631	1 4	-14.893	1 4	4 60.282	61.854	-01.471
0 7	24.871	23.066	1 5	01.806	1 5	5 45.657	53.286	-07.429
0 7	52.870	61.437	1 6	-08.566	1 6	6 48.482	56.652	-08.770
0 7	50.905	59.784	1 7	-08.879	1 7	7 22.613	29.857	-07.943
0 7	13.411	23.919	1 2	-10.508	1 2	1 89.401	74.415	14.086
0 8	61.931	68.252	1 2	-06.320	1 2	2 78.728	63.678	15.051

Tab. 24 (Fortsetzung)

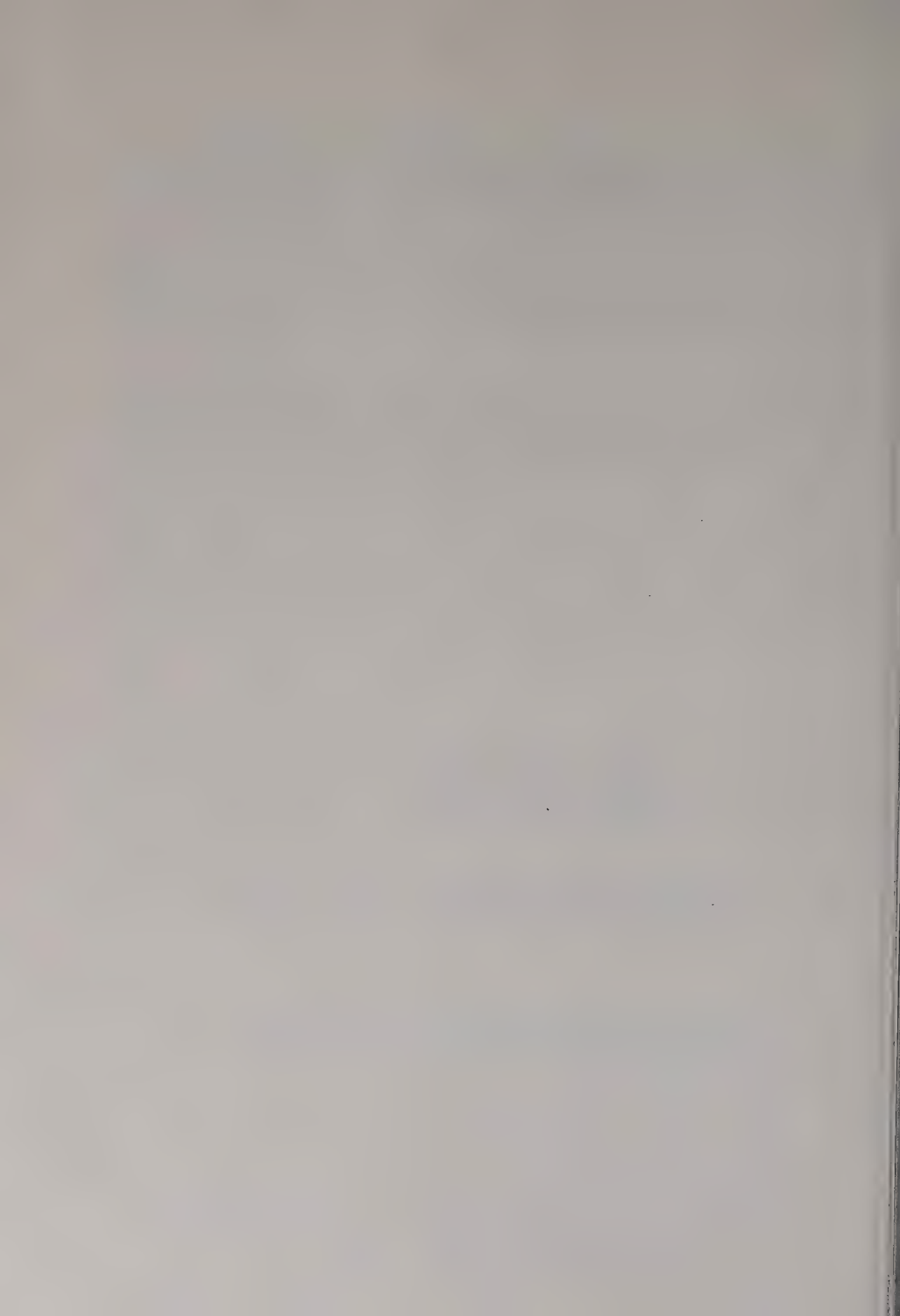
Reflex		F _{beo}	F _{ber}	Reflex		F _{beo}	F _{ber}				
1	2	3	73.663	72.581	01.082	1	5	0	71.571	55.777	15.793
1	2	4	55.520	56.285	-00.745	1	5	1	66.721	61.478	05.243
1	2	5	00.000	03.571	-03.571	1	5	2	45.494	33.545	11.050
1	2	6	31.869	40.384	-08.515	1	5	3	28.558	28.530	00.028
1	2	7	29.912	44.683	-16.771	1	5	4	53.034	50.532	02.502
1	3	0	85.854	67.432	18.421	1	5	5	38.961	45.820	-06.859
1	3	1	98.864	73.861	25.003	1	5	6	32.363	40.309	-16.437
1	3	2	45.628	39.674	05.954	1	6	1	51.115	51.623	-00.507
1	3	3	37.479	33.178	04.301	1	6	2	56.052	46.910	09.142
1	3	4	56.508	57.188	-00.680	1	6	3	58.755	54.675	04.079
1	3	5	48.516	50.284	-01.768	1	6	4	54.133	44.027	10.106
1	3	6	43.419	53.736	-10.317	1	7	0	44.808	47.187	-02.579
1	3	7	18.555	28.418	-09.863	1	7	1	49.124	51.328	-02.205
1	4	1	80.503	55.810	24.693	1	7	2	23.283	27.851	-04.568
1	4	2	75.009	64.233	09.264	1	7	3	21.198	23.867	-02.669
1	4	3	66.942	53.842	13.120	1	7	4	32.658	43.817	-11.759
1	4	4	61.608	56.423	05.184	1	8	1	30.457	38.652	-08.195
1	4	5	00.000	22.773	-02.773	1	8	2	26.857	43.722	-19.865
1	4	6	29.305	44.013	-11.708						

Tab. 24 (Fortsetzung)

Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Reflex	F _{beo}	F _{ber}		
2	1	65.069	2	2	5	79.580	-17.994
2	2	14.929	2	2	6	41.622	-10.475
2	3	00.000	2	2	7	14.555	-05.261
2	4	52.244	2	3	1	29.378	17.780
2	5	61.424	2	3	2	79.340	19.741
2	6	40.662	2	3	3	75.409	21.168
2	7	07.170	2	3	4	28.092	02.447
2	1	41.222	2	3	5	04.564	-04.564
2	1	9.230	2	3	6	19.443	-03.013
2	1	90.944	2	3	7	53.899	-10.702
2	1	27.987	2	4	0	92.895	12.052
2	1	00.000	2	4	1	49.279	17.438
2	1	17.445	2	4	2	13.346	00.027
2	1	53.442	2	4	3	05.468	-05.468
2	2	103.529	2	4	4	48.353	04.199
2	2	7.892	2	4	5	65.426	-09.392
2	2	15.016	2	4	6	44.823	-07.838
2	2	00.000	2	5	1	25.325	02.165
2	2	43.025	2	5	2	68.648	20.124

Tab. 24 (Fortsetzung)

Reflex	F _{beo}	F _{ber}	Reflex	F _{beo}	F _{ber}
2 5 3	69.760	66.257	2 6 4	41.540	37.373
2 5 4	28.689	25.602	2 6 5	47.072	64.528
2 5 5	03.000	04.115	2 7 1	20.389	22.221
2 6 0	74.773	69.636	2 7 2	53.052	58.460
2 6 1	51.965	49.241	2 7 3	50.521	57.080
2 6 2	07.235	09.120	2 8 0	53.618	65.083
2 6 3	00.000	07.385	2 8 1	42.499	36.949
					05.551



G. Literaturverzeichnis

- (1) W. Klemm und E. Busmann, Z.anorg.allg.Chem. 319, 297 (1963)
- (2) H. Schäfer, H. Axel und A. Weiß, Z.Naturforsch. 20B, 1010 (1965)
- (3) H. Axel, H. Schäfer und A. Weiß, Angew.Chem. 77, 379 (1965)
- (4) M.M. Woolfson, Acta cryst. 7, 65, (1954)
- (5) P. Eckerlin und E. Wölfel, Z.anorg.allg.Chem. 280, 321 (1955)
- (6) B. Eisenmann, Ch. Riekel, H. Schäfer und A. Weiß, Z.anorg.allg.Chem. 372, 325 (1970)
- (7) E. Zintl und G. Woltersdorf, Z.Elektrochem.angew.physik.Chem. 41, 876 (1935)
- (8) H. Schäfer, Habilitationsschrift, München (1968)
- (9) H. Axel, Dissertation, Heidelberg (1966)
- (10) A.J. Bradley and A.H. Jay, Proc.Phys.Soc. 44, 563 (1932)
- (11) W. Biltz, Raumchemie fester Stoffe, Leipzig (1934)
- (12) H. Föppl, Z.anorg.allg.Chem. 291, 12 (1957)
- (13) W. Rieger und E. Parthe, Acta cryst. 22, 919 (1967)
- (14) N.F. Mott, H. Jones, The Theory of the Property of Metals and Alloys, New York (1958) S. 169
- (15) W. Rieger und E. Parthe, Mh.Chem. 100, 439 (1969)
- (16) H. Schäfer, H. Axel, E. Menges und A. Weiß, Z.Naturforsch. 20B, 394 (1965)
- (17) E.I. Gladischewskii, G.I. Oleksiw und P.I. Kripjakewitsch, Kristallografija 9, 338 (1964)
- (18) R. Schäfer und W. Klemm, Z.anorg.allg.Chem. 312, 214 (1961)
- (19) I.S. Kasper und P. Hagenmüller, Science (New York) 150, 1713 (1965)
- (20) E. Busmann, Z.anorg.allg.Chem. 313, 90 (1961)
- (21) J. Gallmeier, H. Schäfer und A. Weiß, Z.Naturforsch. 22B, 1080 (1967)
- (22) E.A. Owen und G.D. Preston, Proc.physic.Soc. (London) 36, 341 (1924)
- (23) I. Böhm und O. Hassel, Z.anorg.allg.Chem. 160, 152 (1927)
- (24) E. Hellner, Z.anorg.allg.Chem. 261, 226 (1950)
- (25) B. Eisenmann, H. Schäfer und A. Weiß, unveröffentlicht
- (26) K. Janzon, H. Schäfer und A. Weiß, Angew.Chem. 77, 258 (1965)
- (27) K. Janzon, H. Schäfer und A. Weiß, Z.Naturforsch. 22B, 100 (1967)
- (28) G. Rocktäschel und A. Weiß, Z.anorg.allg.Chem. 316, 261 (1962)
- (29) G. Nagorsen, G. Rocktäschel, H. Schäfer und A. Weiß, Z.Naturforsch. 22b, 101 (1967)
- (30) H. Schäfer, K. Janzon und A. Weiß, Angew.Chem. 75, 451 (1963)
- (31) B. Eisenmann, K.H. Janzon, H. Schäfer und A. Weiß, Z.Naturforsch. 24B, 457 (1969)

- (32) G. Rocktäschel, Dissertation, Darmstadt (1962)
- (33) K. Janzon, H. Schäfer und A. Weiß, Z.Naturforsch. 21B, 287 (1966)
- (34) E. Menges, V. Hopf, H. Schäfer und A. Weiß, Z.Naturforsch. 24B, 1351 (1969)
- (35) V. Hopf, H. Schäfer und A. Weiß, Z.Naturforsch. 25B, 653 (1970)
- (36) Q. Johnson, G.S. Smith und D. Wood, Acta cryst. 18, 131 (1965)
- (37) A. Zalkin und W.J. Ramsey, J.physik.Chem. 60, 234 (1956) und 60, 1275 (1956)
- (38) G. Grube und H. Klaiber, Z.Elektrochem.angew.physik.Chem. 40, 745 (1934)
- (39) A. Zalkin und W.J. Ramsey, J.physic.Chem. 62, 689 (1958)
- (40) I.F. Hewaidy, E. Busmann und W. Klemm, Z.anorg.allg.Chem. 328, 283 (1964)
- (41) E. Zintl und A. Harder, Z.physik.Chem.Abt. B 34, 238 (1936)
- (42) R.E. Mash und D.P. Shoemaker, Acta cryst. 6, 197 (1953)
- (43) D. Gilde, Z.anorg.allg.Chem. 284, 142 (1956)
- (44) G. Brauer und J. Tiesler, Z.anorg.allg.Chem. 262, 319 (1950)
- (45) P. Eckerlin, H. J. Meyer und E. Wölfel, Z.anorg.allg.Chem. 281, 322 (1955)
- (46) H.J. Wallbaum, Naturwiss. 32, 76 (1944)
- (47) P. Eckerlin, E. Leicht und E. Wölfel, Z.anorg.allg.Chem. 307, 145 (1961)
- (48) O. Helleis, H. Kandler, E. Leicht, W. Quiring und E. Wölfel, Z.anorg.allg.Chem. 320, 86 (1963)
- (49) E. Zintl und S. Neumayr, Z.Elektrochem.angew.physik.Chem. 39, 86 (1933)
- (50) A. Betz, H. Schäfer und A. Weiß, Z.Naturforsch. 22B, 103 (1967)
- (51) A. Betz, H. Schäfer, A. Weiß und R. Wulf, Z.Naturforsch. 23B, 878 (1968)
- (52) A. Iandelli, R.C.Accad.Naz.Lincei 19, 307 (1955)
- (53) J. Burnaschowa und E.I. Gladischewskii, Iswest.Akad.Nank.SSSR. neorg.Materialy 2, 944 (1966)
- (54) D.E. Sands, D.H. Wood und W.J. Ramsay, Acta cryst. 17, 986 (1964).
- (55) M.A. Rollier und E. Arreghini, Z.Krist., 101, 470-482 (1939).

Lebenslauf

Am 17. Dezember 1942 wurde ich als Sohn des Dr. Ing. Rudolf Müller und seiner Ehefrau Else, geb. Knapp, in Frankfurt am Main geboren.

Von Ostern 1949 an besuchte ich in Frankfurt am Main die Volksschule, danach das Ziehen-Realgymnasium, das ich im Februar 1962 mit dem Reifezeugnis verließ.

Im Sommersemester 1962 begann ich an der Technischen Hochschule - nunmehr Technische Universität - München mein Studium in der Fachrichtung Chemie und setzte es im Wintersemester 1962/63 an der Bergakademie - nunmehr Technische Universität - Clausthal in den Fachrichtungen Chemie und Metallhüttenwesen fort. Dort legte ich im Oktober 1964 das Vorexamen für Metallhüttenwesen und im Mai 1965 das Vorexamen für Chemie ab. Im April 1965 wurde ich in die Studienstiftung des deutschen Volkes aufgenommen. Im Sommersemester 1965 wechselte ich an die Universität München (Fachrichtung Chemie), wo ich im Februar 1968 die Diplomchemiker-Hauptprüfung bestand. Danach begann ich meine Diplomarbeit unter der Leitung von Professor Dr. A. Weiß, die ich im Dezember desselben Jahres fertigstellte.

Im Januar 1970 wurde mir die Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für anorganische Chemie übertragen.

THE
[Illegible text follows, appearing as faint, mirrored bleed-through from the reverse side of the page. The text is largely unreadable due to the quality of the scan and the nature of the bleed-through.]

